

**Федеральное агентство по образованию
Уральский государственный технический университет – УПИ**

**В.И. Аксенов, Ю.В. Аникин, Ю.А. Галкин,
И.И. Ничкова, Л.И. Ушакова, Н.С. Царев**

**ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ В СИСТЕМАХ
ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА**

Учебное пособие

**Научный редактор – лауреат Государственной премии СССР,
проф., канд. техн. наук В.И. Аксенов**

**Екатеринбург
УГТУ – УПИ
2008**

УДК 547.77.052.22: 628 (075.8)

ББК 24.6я73+38.761я73

П76

Рецензенты: кафедра «Водоснабжение и водоотведение» Южно-Уральского государственного университета (зав. кафедрой, проф., д-р техн. наук С.Е. Денисов); Прохорова Н.Б., профессор, д-р экон. наук, директор ФГУП «РосНИИВХ»

Авторы: **В.И. Аксенов**, Ю.В. Аникин, Ю.А. Галкин, И.И. Ничкова,
Л.И. Ушакова, Н.С. Царев

П76 ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ В СИСТЕМАХ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА: учебное пособие / В.И. Аксенов, Ю.В. Аникин, Ю.А. Галкин, И.И. Ничкова, Л.И. Ушакова, Н.С. Царев. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. 92 с.

ISBN 978 – 5 – 321 – 01296 – 3

В работе рассмотрены различные флокулянты природного и синтетического происхождения, приведены справочные сведения. Описано использование флокулянтов в технологии получения питьевой воды, очистки сточных вод и обработки осадков. Даны предложения по химическому контролю флокулянтов и способам приготовления рабочих растворов.

Учебное пособие предназначено для студентов всех форм обучения специальности 270112 – Водоснабжение и водоотведение. Может быть полезно студентам и аспирантам других специальностей, изучающим вопросы водоподготовки и обработки сточных вод, слушателям курсов повышения квалификации и инженерно-техническим работникам.

Библиогр.: 12 назв. Рис. 6. Табл. 15.

УДК 547.77.052.22: 628 (075.8)

ББК 24.6я73+38.761я73

ISBN 978 – 5 – 321 – 01296 – 3 © Уральский государственный
технический университет – УПИ, 2008
© В.И. Аксенов, Ю.В. Аникин,
Ю.А. Галкин, И.И. Ничкова,
Л.И. Ушакова, Н.С. Царев

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ХАРАКТЕРИСТИКА ФЛОКУЛЯНТОВ	5
1.1. Флокулянты природного происхождения	7
1.2. Неорганические полимеры	11
1.3. Синтетические высокомолекулярные флокулянты	12
1.3.1. Неионные флокулянты	13
1.3.2. Анионные флокулянты	14
1.3.3. Катионные флокулянты	20
2. Контроль использования синтетических полиэлектролитов	29
3. Физико-химические и флокулирующие свойства водных растворов ВМФ	31
3.1. Вязкостные и электрохимические свойства водных растворов флокулянтов	31
3.2. Механизм флокуляции	34
4. Технология флокуляции	37
5. Использование флокулянтов в процессах водоподготовки, обработки сточных вод и осадков	41
5.1. Получение питьевой воды	41
6. Обработка сточных вод	49
7. Обработка осадков	70
7.1. Канализационные осадки	71
7.2. Водопроводные осадки	80
7.3. Производственные осадки	83
8. Приготовление рабочих растворов флокулянтов	87
Библиографический список	91

Введение

XXI век называют веком флокулянтов, и в каком-то смысле это справедливо. Они незаменимы при обработке воды, стоков, образующихся при очистке, осадков – т.е. в любых частях разнообразных систем водного хозяйства. Флокулянты давно и успешно используются в процессах рудообогащения, где накоплен, пожалуй, самый большой практический опыт. Здесь же развивается селективная флокуляция – наиболее перспективный метод концентрирования и обогащения полезных ископаемых, выделения особо ценных веществ из сырья. Флокулянты применяются для концентрирования клеточных суспензий, очистки различных концентрированных растворов (сиропов, рассолов) и др. В монографиях Вейцера и Минца, Неберы, Запольского и Барана, Гандуриной, Топчиева и Малкандуева и других авторов рассмотрены способы получения, основные свойства и практическое использование флокулянтов. Отметим, что количество поступающих в продажу флокулянтов постоянно растёт, и пока нет никаких признаков «умения» этого процесса (как и интереса к самим флокулянтам).

Все флокулянты условно можно разделить на три группы: природные высокомолекулярные вещества; неорганические полимерные вещества; синтетические высокомолекулярные вещества. Развитие химии даёт возможность «расширять» третью (основную) группу флокулянтов практически в неограниченных масштабах, что и является одним из основных факторов постоянно увеличивающегося спроса на них. Некоторые исследователи считают, что синтетические полиэлектролиты разделяются на коагулянты и флокулянты. Коагулянты – это полиэлектролиты, приводящие к агрегации взвешенных частиц за счет нейтрализации заряда и химического связывания. В результате применения коагулянтов происходит дестабилизация коллоидной суспензии и образование микрохлопьев. К флокулянтам относятся полиэлектролиты, способствующие образованию агрегатов за счет объединения нескольких частиц через макромолекулы адсорбированного или химически связанного полимера. Большая молекулярная масса флокулянтов способствует образованию мостиков между микрохлопьями и формированию макрохлопьев.

Мы остановимся только на возможности использования флокулянтов в системах водного хозяйства. Отметим, что очистка природных и сточных вод, обработка и утилизация образующихся в процессах очистки осадков являются актуальными проблемами в деле охраны окружающей среды. В водах открытых водоемов растут концентрации соединений тяжёлых металлов, СПАВ, нефтепродуктов, различных органических соединений и других загрязняющих веществ, как следствие сброса недостаточно очищенных хозяйственно-бытовых, промышленных и ливневых сточных

вод. Несмотря на большое число работ, посвященных вопросам очистки природных и сточных вод, проблемы охраны водных ресурсов нельзя считать решенными, поэтому технологии очистки воды постоянно совершенствуются. В первую очередь это относится к реагентным методам, эффективность которых напрямую связана с возможностью их интенсификации, что может быть достигнуто за счет флокуляционной обработки воды. Например, в результате применения наиболее распространенных и универсальных флокулянтов полиакриламидного типа достигается эффективность удаления тяжёлых металлов на 95 %, соединений фосфора более 90 %, взвешенных веществ более 80%, органических веществ более 75 %. Флокуляционная очистка воды характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с другими методами водоочистки, чем она и привлекательна. В настоящем учебном пособии сделана попытка обобщить опубликованные исследования и опыт практического применения флокулянтов.

1. Характеристика флокулянтов

В научно технической литературе имеется несколько определений флокулянтов.

В. Ла Мер к флокулянтам относит вещества, обуславливающие агрегацию частиц в результате химического взаимодействия, в отличие от коагулянтов, влияющих на изменение электрокинетического потенциала коллоидных частиц.

По данным английской и американской литературы по водоснабжению, флокулянтами иногда называют все вещества, ускоряющие процесс хлопьеобразования, независимо от их природы: высокомолекулярные вещества, известь, глины и др.

Ю.И. Вейцер называет флокулянтами растворимые в воде высокомолекулярные вещества, применяемые для отделения твердой фазы от жидкости и образующие с находящимися в воде грубодисперсными и коллоидными частицами трехмерные структуры (комплексы, хлопья, агрегаты). Процесс образования хлопьев при использовании этих веществ называют флокуляцией. Этот процесс происходит независимо от наличия у этих частиц отчетливо выраженной поверхности раздела фаз (кварц, глинистые вещества, гидроксиды металлов) или отсутствия такой поверхности, тогда частицы представляют собой макромолекулы (белки, гумусовые вещества).

Ранее мы дали определение, которое совпадает с общепринятым: флокулянтами следует называть неорганические или органические высокомолекулярные водорастворимые вещества, взаимодействующие с частицами различных размеров – от грубодисперсных до макромолекулярных, которые находятся в системе (воде, стоке, растворе,

осадке). Флокулянты укрупняют и утяжеляют эти частицы с образованием легко выделяемого из системы осадка, при этом сами не меняют химического состава.

Водные растворы высокомолекулярных веществ являются истинными растворами, т.е. гомогенными однофазными термодинамически устойчивыми системами. Макромолекулы флокулянтов могут находиться в воде в неионизированном состоянии или диссоциировать в той или иной степени на ионы. В соответствии с этим различают неионные (неионогенные) флокулянты и флокулянты-полиэлектролиты.

В полиэлектролитах макромолекулы содержат группы, обладающие кислотными или основными свойствами: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})^2$, $=\text{NH}$, $-\text{NR}_2$ и др. В зависимости от характера этих групп полиэлектролиты представляют собой сильные или слабые кислоты и основания или их соли.

Таким образом, в зависимости от природы ионогенных групп различают анионные и катионные флокулянты. Существуют полимеры, содержащие одновременно кислотные и основные группы (амфотерные флокулянты, знак заряда которых зависит от pH среды).

Катионные органические флокулянты при растворении в воде диссоциируют на положительно заряженный макроион и низкомолекулярные анионы, т. е. приобретают положительный заряд. Анионные флокулянты при растворении в воде диссоциируют на отрицательно заряженный макроион и положительно заряженные низкомолекулярные катионы. Причем, в зависимости от количества ионогенных групп и их природы катионные и анионные флокулянты делятся на сильно-, средне- и слабоосновные. Неионные флокулянты не имеют ионогенных групп и растворяются за счет образования водородных и других неионных связей.

В твердом состоянии флокулянты представляют собой аморфные или кристаллические вещества. Большинство из них не имеет определенной температуры плавления (стеклования) и при повышении температуры постепенно смягчаются, а затем разлагаются. Флокулянты легко разрушаются при механическом перемешивании и измельчении, продавливании вязких растворов через капиллярные отверстия, при освещении, а также под воздействием различных химических реагентов.

Растворение высокомолекулярных веществ в воде протекает медленно. Вначале происходит набухание полимера, а затем образование однородного раствора в результате взаимной диффузии молекул воды и макромолекул полимера. Эти процессы можно ускорить нагреванием и не интенсивным, во избежание деструкции, перемешиванием.

Флокулянты производятся в жидком, гелеобразном, порошкообразном виде. Недостатком порошкообразных и гелеобразных флокулянтов являются сложности, возникающие при приготовлении растворов флокулянтов, так как для их растворения требуется специальное

оборудование. В этой связи в настоящее время стали выпускать эмульсионные флокулянты, которые хорошо смешиваются с водой, несмотря на высокую молекулярную массу. Кроме того, при получении флокулянтов в виде эмульсий расширяется сырьевая база для их производства.

1.1. Флокулянты природного происхождения

Первоначально для целей флокуляции применяли природные высокомолекулярные соединения. Вытяжки из некоторых растений использовали для очистки воды еще до н. э. в Индии, а яичный белок – для осветления вин в древней Греции. Интенсивное использование флокулянтов началось с 50-х годов, после того как Ла Мер в США предложил использовать картофельный крахмал для ускорения седиментации и обезвоживания шламов уранового производства и обогащения фосфорсодержащих руд. С тех пор начались интенсивные исследования по выделению из природного сырья, синтезу и технологическому применению флокулянтов различного химического строения и назначения; к настоящему времени число используемых реагентов достигает нескольких сот наименований.

Большое число флокулянтов получают из растительного сырья. Наиболее распространены крахмал, целлюлоза и их производные, гуаровые смолы, гумусовые вещества и некоторые другие. Они представляют собой анионные полиэлектролиты, молекулярная масса которых колеблется от нескольких сот тысяч до нескольких миллионов. Преимуществом природных флокулянтов является их безвредность для человека и отсутствие токсических свойств.

Крахмал и его производные. Крахмал состоит из двух полимерных углеводов — линейного полимера амилозы и разветвленного амилопектина. Состав элементарного звена обоих веществ один и тот же: $C_5H_7O_2(OH)_2(CH_2OH)$. Молекулярная масса амилозы составляет несколько сот тысяч, а амилопектина достигает нескольких миллионов. Крахмалы, получаемые из различного сырья, отличаются по содержанию амилопектина и амилозы, поэтому они имеют различную молекулярную массу и, соответственно, флокулирующую способность. Отрицательный заряд растворимого крахмала обусловлен присутствием в амилопектине (возможно, и в амилозе) небольших количеств эфиров фосфорной кислоты $CH_2OPO(OH)_2$.

Крахмал выделяют из клубней картофеля, зерен кукурузы, риса и других растений в виде гранул, нерастворимых в воде. Растворимый крахмал получают обработкой гранул 2–3 %-ным раствором щелочи или нагреванием при 60–80 °С.

Наилучшими флокулирующими свойствами обладает картофельный

крахмал, состоящий на 80 % из амилопектина и содержащий до 0,13 % фосфора. Крахмалы, не содержащие эфиров фосфорной кислоты, обладают слабой флокулирующей способностью в нейтральной среде, но эта способность существенно улучшается в сильнощелочных растворах ($\text{pH} > 10$), когда происходит диссоциация слабокислотных OH -групп ядра α -глюкозы. При этом значительно увеличится объем полимерного клубка вследствие отталкивания одноименно заряженных групп, что, естественно, способствует росту флокулирующей активности полиэлектролита.

На основе крахмала были синтезированы эффективные катионные флокулянты - аминированные крахмалы. Они получают аминированием, т. е. путем замещения гидроксильных групп элементарных звеньев на аминогруппы. При этом могут быть получены крахмалы, в состав которых входят третичные аминогруппы $-\text{OCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или соли четвертичных аммониевых оснований $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Степень замещения гидроксильных групп в катионных крахмалах находится в пределах 0,1–0,25. Эти реагенты являются хорошими флокулянтами многих дисперсий, в том числе суспензий минералов, бытовых и сточных вод.

В последние годы получен также ряд образцов так называемых привитых крахмалов. В этих соединениях к основной цепи, «хребту» крахмала, состоящего из колец α -глюкозы, привиты синтетические полимеры (полиакриламид, полиакриловая кислота, эфиры полиметакриловой кислоты и др.), образующие боковые цепи полиэлектролита. Они получают полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии крахмала, причем содержание привитых компонентов в конечном продукте может достигать 50 %. Молекулярная масса синтетической боковой цепи достигает нескольких десятков тысяч. Как правило, стоимость привитых крахмалов выше, чем обычных. В ряде случаев они являются довольно эффективными флокулянтами, применяемыми в рудообогатении для обезвоживания слабокислых пульп.

Обработкой крахмала хлорноватистой кислотой получают так называемый окисленный крахмал – продукт, в котором одновременно с декстринизацией часть гидроксильных групп боковых цепей окислена в карбоксильные. Они представляют собой анионный полиэлектролит, который успешно применяют как флокулянт глинистых частиц.

Флокулянты на основе крахмала во многих странах применяют для очистки питьевой воды.

Коммерческие названия флокулянтов на основе крахмала: Виспрофлок, Перфекамил, Пермутит, Флок-Эйд (США, Англия, Нидерланды, Германия), Неогум, Азим (Франция), Флокгель (Нидерланды), Флокаль (Чехия) и др.

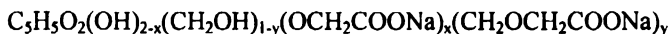
Декстрин. Это крахмал с уменьшенным содержанием амилозы, имеющий макромолекулы меньших размеров. Получается обработкой крахмала кислотой; свойства продукта зависят от режима обработки. Представляет собой неионный флокулянт. Как правило, более эффективен, чем сам крахмал в широком интервале pH .

Альгинат натрия. Представляет собой соль полиальгиновой кислоты, имеющей состав основного звена $C_5H_5O_2(OH)_2-COOH$. Это белый порошок, хорошо растворимый в воде, достаточно устойчивый при хранении при комнатной температуре. Типичный анионный полиэлектролит. Молекулярная масса альгината натрия зависит от технологии получения и составляет 15–170 тыс. Готовят этот продукт из высушенных морских водорослей *Laminaria*, *Cystosira barbara* и других обработкой карбонатом натрия.

Альгинат натрия и его смеси с минеральными коагулянтами применяют для очистки природных и сточных вод в США (Кельджин W, Кельк-золь), Японии и Англии (Велгум), Болгарии (Барбафлок BF-115), Франции (Альгинат F) и других странах. В СССР альгинат натрия используют в пищевой и других отраслях промышленности, для очистки воды пока не применяется.

Производные целлюлозы. Целлюлоза в воде нерастворима, поэтому она служит лишь сырьем для получения из нее производных – метил-, карбоксиметил-, оксиэтилцеллюлоз и других водорастворимых анионных полиэлектролитов.

Наиболее распространенным производным целлюлозы является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), имеющая состав



Обработкой щелочной целлюлозы хлоруксусной кислотой в присутствии щелочи получают Na-КМЦ. В зависимости от условий процесса степень замещения гидроксильных групп карбоксиметильными (степень этерификации) колеблется от 0,4 до 1,2, молекулярная масса – в пределах 40–450 тыс., чаще всего 40–110 тыс.

Растворенный в воде Na-КМЦ – сильный анионный полиэлектролит. В воде Na-КМЦ со степенью этерификации $n > 0,4$ легко набухает, образуя вязкие растворы. Образцы с $n < 0,4$ в воде нерастворимы. Соли тяжелых и многозарядных металлов с Na-КМЦ нерастворимы в воде.

Натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы применяют для стабилизации глинистых суспензий, используемых в качестве промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин. Этот реагент может быть также хорошим стабилизатором различных дисперсных систем. Имеются указания об использовании малых доз Na-КМЦ (до 1 мг/дм³) для обработки питьевой воды. Для сгущения рудных пульп этот реагент недостаточно эффективен и применяется в смеси с квасцами и солями железа.

Оксиэтилцеллюлоза представляет собой продукт замещения OH – групп молекулы целлюлозы на оксиэтильные. Она получается прививкой этиленоксида к щелочной целлюлозе. Степень замещения находится обычно в пределах 0,85–1,2.

Гуаровые смолы. Активным началом флокулянтов на основе гуаровых смол является галактоманноза $C_5H_5(OH)CH_2OH$, которая имеет разветвленную молекулярную цепочку и молекулярную массу порядка 220 тыс. Этот полимер образует в растворе объемистые клубки, что придает данному реагенту высокую флокулирующую активность. Относится к классу неионных флокулянтов.

Получают гуаровые смолы экстракцией семян бобового растения *Guamopsis psoraliadis* в виде белого или серого порошка. В СССР его применяли в пищевой промышленности, в США и некоторых других странах (Джагуар MGL, Суперфлок, Гуартек) – для обработки питьевой воды и других целей.

Хитозан. Представляет собой поли - (1,4-β, D-глюкозамин), состав элементарного звена: $C_5H_5(OH)-(NH_2)CH_2OH$. Хитозан получают путем щелочного дезацетилирования при высоких температурах природного полисахарида хитина – 1,4 - (2-дезоксид-N-ацетилглюкозамина). Последнее вещество в больших количествах выделяют при переработке морских ракообразных – крабов, антарктического крыла. Молекулярная масса полученных хитозанов составляет обычно $(5-15)10^4$.

Хитозан не растворяется в воде, но хорошо растворим в органических кислотах (муравьиной, уксусной и др.). Рабочие растворы хитозана для флокуляционных опытов могут быть приготовлены в 1–2 % уксусной кислоте. Аминная группа придает хитозану свойства катионного полиэлектролита. Наиболее эффективно его действие в нейтральной и кислой средах. Хитозан образует комплексные соединения с солями тяжелых металлов (ртути, хрома, железа, меди, свинца и др.) и может быть использован для их извлечения из воды.

Хитозан применяют для очистки природных, бытовых и промышленных сточных вод, извлечения из сточных вод протсинаов, улучшения прокрашиваемости бумаги, концентрирования бактериальных культур и других целей. Преимуществом хитозана является также его нетоксичность. Синтезированы различные алкилхитозаны, являющиеся весьма эффективными флокулянтами минеральных и бактериальных суспензий.

Лигносulьфоновые кислоты и их соли. Лигносulьфоновые кислоты представляют собой трехмерный жесткоцепной сетчатый полимер, основу которого составляют фенилпропановые ядра с фенольными и сульфогруппами. В качестве флокулянта используют очищенные соли сульфитных щелоков, получаемые при производстве сульфитной целлюлозы. Молекулярная масса полученных таким путем анионных полиэлектролитов колеблется в широких пределах – от 2 до 100 тыс. Известны модифицированные лигносulьфоновые кислоты, содержащие, например, четвертичные аммониевые соли. Лигносulьфоновые кислоты рекомендованы для очистки сточных вод мясо- и птицекомбинатов.

В качестве флокулянтов используют также смесь водорастворимых

полимеров (полисахаридов, нуклеиновых кислот, белков), которые образуются в результате жизнедеятельности микроорганизмов активного ила и могут быть выделены путем его обработки щелочью. Чаще всего эту смесь применяют для флокуляции суспензий глинистых минералов.

Для очистки природных и сточных вод в некоторых странах предложили использовать водные вытяжки и соки некоторых растений, агар-агар, белковые дрожжи, протеин и нуклеинсодержащие вещества, выделяемые из отходов пищевой промышленности и т. п.

1.2. Неорганические полимеры

Наиболее распространенный неорганический флокулянт – это активная кремниевая кислота (АК), получаемая путем конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот или их труднорастворимых солей. АК представляет собой анионный полиэлектrolит. Степень полимеризации макромолекул (размер частиц) активной кремниевой кислоты, изоэлектрическая точка и свойства растворов АК зависят от способов их получения, продолжительности и условий хранения растворов и других факторов. Растворы АК не относятся к стандартным растворам, продуктам с определенными свойствами и не выпускаются промышленностью, а приготавливаются путем обработки жидкого стекла различными реагентами непосредственно перед употреблением (хранение растворов АК более недели не рекомендуется из-за их неустойчивости). В связи с этим трудно дать однозначную характеристику состава и свойств растворов активной кремниевой кислоты.

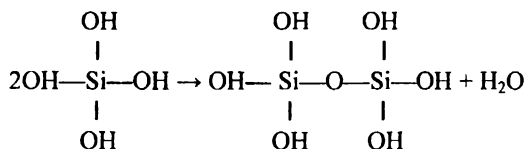
Приготовление АК состоит из трех стадий: 1) разложение силикатов натрия с выделением кремниевых кислот (активация жидкого стекла), 2) полимеризация (поликонденсация) кремниевых кислот с образованием высокомолекулярных продуктов (созревание активной кремниевой кислоты) и 3) разбавление полученной активной кремниевой кислоты с целью предотвращения дальнейшей полимеризации и гелеобразования.

В большинстве случаев сырьем для получения АК является жидкое стекло – водный раствор силиката натрия, содержащий 22,9-39 % SiO_2 и 8,6-14,6 % Na_2O . Состав силиката натрия выражают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ называют силикатным модулем (М). Рекомендуется применять жидкие стекла с $M > 2,9$. Для получения АК предлагается использовать также силикат кальция и трисиликат магния.

Для разложения силикатов натрия используют вещества, вытесняющие слабую кремниевую кислоту из ее соли — минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4 и др.), диоксиды углерода и серы (CO_2 , SO_2), кислые соли (NaHSO_4 , NaHSO_3 , NaHCO_3), а также соли, образующие кислоты в процессе гидролиза [Na_2SiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeCl_3 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.]. В качестве активатора разложения жидкого стекла с успехом можно

использовать хлор, ионообменные смолы; способствует разложению и электролиз.

В результате разложения силикатов при добавлении указанных реагентов происходит нейтрализация раствора и снижение pH до 5–8, т. е. достигаются условия, при которых реакция поликонденсации кремниевых кислот протекает с большей скоростью. Эту реакцию можно представить схемой



Скорость этой реакции возрастает по мере увеличения концентрации кремниевой кислоты (концентрация исходного жидкого стекла составляет обычно 1,5–2 %), содержания некоторых ионов в системе (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) и температуры; она сложным образом зависит от значения pH раствора. Существенное влияние на образование АК оказывает и характер перемешивания системы. Интенсивное перемешивание обеспечивает равномерное разложение силикатов и полимеризацию кислот во всем объеме раствора, а также препятствует образованию разветвленных структур и гелеобразованию.

По завершении перемешивания раствора силиката с активатором система выдерживается в течение 0,5–2 ч для вызревания золя. Затем созревший золь разбавляют водой до содержания SiO_2 0,5–0,75 % и используют в качестве рабочего раствора в течение 8–10 ч. Продолжительность созревания АК зависит от концентрации и значения pH раствора жидкого стекла после добавления реагента. Как правило, с увеличением концентрации SiO_2 и с понижением pH (в области $\text{pH} > 7$) время, необходимое для приготовления АК, сокращается.

Существует две точки зрения на фазово-дисперсное состояние АК. Согласно одной из них активная кремнекислота рассматривается как коллоидная система, состоящая из частиц, имеющих четкую поверхность раздела фаз, т. е. как золь SiO_2 . Частицы АК имеют сферическую форму и, в зависимости от условий получения, размер от 1 до 150 нм. По другим представлениям, АК является раствором высокомолекулярных кремниевых кислот с присущими растворам полимеров свойствами.

Вероятно, к таким же флокулянтам следует отнести и серию СФ, полученную из активных глинистых минералов НПО «Агротех» г. Краснодара.

1.3. Синтетические высокомолекулярные флокулянты

Синтетические высокомолекулярные флокулянты (ВМФ) получили

гораздо более широкое применение, чем флокулянты природного происхождения. Введением в них различных заместителей и функциональных групп легче варьировать их химический состав, пространственную структуру и заряд, а, следовательно, и флокулирующую способность по отношению к конкретным дисперсиям. Их производство, как правило, обходится дешевле, чем выделение флокулянтов из природного сырья. Также в растворах синтетических флокулянтов менее интенсивно развиваются микроорганизмы, разлагающие активный компонент, чем в растворах природных соединений.

В качестве флокулянтов используют органические полимеры, относящиеся к различным классам, или сополимеры с разнообразными функциональными группами. Многие синтетические флокулянты имеют условные коммерческие названия, и их точный состав зачастую неизвестен или известен лишь ориентировочно. Для удобства рассмотрения синтетические ВМФ часто подразделяют на неионные, анионные и катионные соединения.

1.3.1. Неионные флокулянты

Наиболее распространенным и эффективным неионным флокулянтом является полиэтиленоксид (ПЭО). В технической литературе чаще встречается название полиоксиэтилен. Состав его элементарного звена — $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$. В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные образцы ПЭО с M от $4 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$, чаще всего с $M > 10^6$. Известны низкомолекулярные аналоги полиэтиленоксида с M до $4 \cdot 10^4$.

Полиэтиленоксиды – твердые вещества белого цвета с упорядоченной структурой (степень кристалличности до 95 %), с температурой плавления 65 - 67°C и плотностью 1,16–1,30 г/см³. С водой ПЭО смешивается в любых отношениях, но из-за своей кристалличности является слабо гигроскопическим. Растворяется в большинстве органических растворителей – спирте, ацетонитриле, четыреххлористом углероде и других, причем добавления около 10 % растворителя достаточно, чтобы получить раствор полимера в нерастворителе.

Для стабилизации растворов ПЭО к ним добавляют 0,2–0,5 % оксихинолина, этилового, изопропилового или аллилового спирта. Для предотвращения деструкции при растворении рекомендуется сначала осуществить предварительное набухание полимера в небольшом количестве растворителя и готовить растворы ПЭО в безградиентных мешалках.

Важное преимущество полиэтиленоксида как флокулянта заключается в отсутствии заметной зависимости его флокулирующей способности от pH раствора. Недостатки – малая прочность флокул вследствие слабого закрепления макромолекул на поверхности большинства частиц (из-за отсутствия специфических взаимодействий) и их легкая разрушаемость при

продолжительном и интенсивном перемешивании.

В промышленности полиэтиленоксид получают полимеризацией этилен-оксида на металлоорганических катализаторах. В США полимер выпускается под названием Полиокс-коагулянт, в Японии – Алакс Е-65, полиэтиленгликоли – под названием Карбовакс или WSR. В России полиэтиленоксид выпускается в виде белого или желтоватого порошка с содержанием основного вещества 98-99 % и с молекулярной массой (2–3)10⁶.

ОАО «Сорбент» (г. Пермь) производит высокоэффективные полиамфолитные флокулянты серии «Кама», успешно работающие при низких температурах (до 0⁰С).

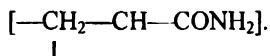
Из серии АК 631 получил применение неонный флокулянт Н 150, выпускаемый фирмами НИИ полимеров и ЗАО «Гель» (г. Волжский).

Неонные ПАА и Праестол будут рассмотрены ниже.

Полиэтиленоксид оказался эффективным флокулянтом суспензий глинистых минералов, углей, флотоконцентрата и отходов флотации углеобогащения, карбонатного шлама, золы золота, иодида серебра и других дисперсных систем.

1.3.2. Анионные флокулянты

Полиакриламид (ПАА). Это наиболее известный и широко применяемый синтетический флокулянт. Он представляет собой полимер акриламида



Молекулярная масса получаемых образцов ПАА находится обычно в пределах (1–6) 10⁶.

Получают полиакриламид полимеризацией 4–9% водных растворов акриламида в окислительно-восстановительной среде в присутствии инициатора — персульфата калия или аммония, триэтанолamina и гидросульфата натрия. Разработаны также методы эмульсионной и суспензионной полимеризации водно-ацетоновых и водно-спиртовых растворов акриламида. Изменением соотношения воды и органического компонента в смеси можно регулировать молекулярную массу получаемого образца. Известны способы радиационной, фото- и ультразвуковой полимеризации акриламида в твердой и жидкой фазе.

За рубежом (США, Япония, Германия, Франция, Италия) выпускается большой ассортимент полиакриламидных флокулянтов в порошкообразном, гранулированном и гелеобразном виде под разнообразными коммерческими названиями: Сепаран, Суперфлок 16, 20 и 84, Пулифлок А-22, Магнофлок 990, 985, 971 и 860, Могул СО-983, Кей-Флок, Полифлок, Седипур, Праестол, NP-20 и т. д. Они различаются молекулярной массой, степенью

гидролиза (последняя колеблется от 5 до 41 %) и содержанием основного вещества в продукте. Иностранные фирмы готовят также меченные по углероду образцы ПАА.

В монографиях Вейцера и Минца и Неберы детально описаны свойства водных растворов ПАА, приведены инфракрасные, ультрафиолетовые и ЯМР-спектры растворенного полиакриламида. Рассмотрены кинетика гидролиза водных растворов щелочью, кривые потенциометрического титрования ПАА в различных средах и др. В связи с этим здесь вкратце отметим лишь следующее.

В России осуществляется выпуск некоторых флокулянтов на основе ПАА, полиакрилонитрила, сополимеров метакриловой кислоты и др.

Полиакриламиды являются экологически безопасными веществами, способствующими дальнейшей оптимизации производственных процессов. Они представляет собой белое аморфное вещество, высокомолекулярный полимер может быть получен только из хорошего очищенного акриламида. ПАА термически устойчив при нагревании до 120-130 °С. При более высоких температурах начинается деструкция полимера, выделение аммиака, образование амидных групп, возникновение внутри- и межмолекулярных связей. ПАА хорошо растворим в полярных растворителях, способных к образованию водородных связей. ПАА смешивается с водой во всех отношениях. Водные растворы ПАА имеют большую вязкость, которая возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Концентрированные растворы представляют собой студнеобразную массу. В нейтральной, слабокислой и слабощелочной области ПАА ведет себя как неионный полимер.

Неионные ПАА представляют собой акриламидные гомополимеры, получаемые путем полимеризации мономера акриламида. Производятся в виде гранул или порошка. Молекулярная масса 1 - 20 млн. Плотность заряда нулевая, т.е. полимер не имеет ни положительного, ни отрицательного электрического заряда.

Анионные ПАА получают путем сополимеризации мономеров акриламида и акрилата натрия в различных пропорциях. Производятся в виде геля, гранул или порошка. Молекулярная масса 1 - 20 млн. Имеют отрицательный заряд с плотностью от 1 до 50%.

Катионные ПАА получают путем сополимеризации акриламида и катионного акрилового мономера. Наиболее часто для этой цели используются следующие катионные мономеры:

- (2-акриламидоэтил) N-метил, N-диэтиламмоний метилсульфат;
- (2-акриламидоэтил) N-метил, N-диэтиламмоний хлорид;
- (2-акриламидоэтил) триметиламмоний хлорид;
- (2-акриламидоэтил) триметиламмоний метилсульфат;
- (2-метакриламидоэтил) триметиламмоний хлорид;
- (2-метакриламидоэтил) триметиламмоний метилсульфат;

(2-метакриламидпропил) триметиламмоний хлорид;
(3-акриламидпропил) триметиламмоний метилсульфат.

Основными критериями качества полимерных реагентов являются:

- химическая природа полимера и мономера;
- молекулярная масса (низкая 1 – 3 млн; средняя 3 – 10 млн; высокая более 10 млн);
- природа заряда (неионные, анионные, катионные, амфотерные);
- величина (плотность) заряда (низкая 1 – 10%, средняя 10 – 40%, высокая 40 – 80%, очень высокая 80 – 100%);
- вязкость, которая определяется молекулярной массой и зарядом;
- физическая форма полимера (эмульсия, раствор, гель, порошок, гранулы);
- стабильность (при хранении; влиянии температуры, pH, УФ, хлорирования и озонирования);
- способность к трансформации, биотрансформации и биodeградации;
- присутствие мономеров и примесей в опасных концентрациях;
- токсичность и опасность.

Синтетические полиэлектролиты являются стабильными соединениями и сохраняют свои свойства в течение нескольких месяцев. В растворе при внешнем химическом, механическом и микробиологическом воздействии полимеры быстро подвергаются деградации.

Химическая деградация в основном происходит в результате гидролиза, скорость которого зависит от pH, химической природы и ионной формы полимера:

- неионные полиакриламиды стабильны при pH 1–12, анионные – 4–12, катионные – 4–6. ПолиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ стабильны при pH 1–14;
- в растворе (1 г/дм³) анионные полимеры стабильны в течение примерно 2 суток, а катионные – 4 часов.

ПАА промышленностью выпускается в виде порошков, 7-8% гелей и высоковязких жидкостей на химкомбинате в г. Ленинск-Кузнецком, АО «Бератон» в г. Березники и химкомбинате в г. Перми, заводе им. Свердлова в г. Дзержинске.

ПАА-гель негорюч и невзрывоопасен. Его свойства существенно не изменяются при кратковременном нагревании до температуры 60-70 °С. При продолжительном нагревании ПАА-гель осмоляется. ПАА-гель (особенно аммиачный) вызывает коррозию черных и цветных металлов. ПАА-гель поставляют в полиэтиленовых мешках, пленочных мешках, вложенных в картонные навивные барабаны, или в деревянных бочках с полиэтиленовыми вкладышами или без них. Барабаны и бочки с ПАА-гелем следует хранить в закрытых помещениях при плюсовой температуре, но не выше 30 °С. Во избежание утечек ПАА-геля бочки нужно хранить в вертикальном положении загрузочным лючком вверх. Не рекомендуется длительное хранение вскрытой или поврежденной тары. Гарантийный срок

хранения ПАА-геля - 4 месяца со дня изготовления. Водные растворы ПАА-геля нельзя хранить в емкостях из черных металлов, так как при этом происходит разложение полимера, образование черного осадка, растворы приобретают оранжевую окраску, их вязкость уменьшается, а флокулирующее действие ухудшается. ПАА-гель не действует на кожу и глаза и не имеет запаха. Однако при хранении ПАА-геля возможно выделение небольших количеств аммиака, пары которого раздражают дыхательные пути и слизистые оболочки глаз и носа.

Наиболее распространены два сорта технического ПАА: известковый и аммиачный. Из них готовят рабочие растворы. Сухие реагенты растворяют в механических мешалках, имеющих обычно несколько пропеллеров. Раствор ПАА можно получить также в пневматической мешалке, представляющей собой бак, в котором находятся змеевик и решетка. Растворение ПАА в баке интенсифицируют подогревом воды до 25°C паром, пропускаемым через змеевик, и сжатым воздухом, подаваемым от воздухоудовки. Длительность растворения геля ПАА составляет 25-40 мин, сухого – 2 часа. Воду обрабатывают 0,1-1,0 % раствором ПАА.

Технический ПАА – малотоксичное вещество. ПДК полимера 2 мг/дм³. ПАА придает воде слабоязучий привкус.

Известковый и аммиачный ПАА-гель – прозрачная, молочно-белая или желеобразная вязкая тягучая масса, прилипающая к дереву, тканям и бумаге. Известковый ПАА содержит 7-9 % полимера и не более 0,2 % нерастворимых веществ; аммиачный ПАА – 5-6 % полимера, 14-17 % сульфата аммония и не более 0,1 % нерастворимых веществ. Плотность геля 1,03 – 1,04 г/см³, температура кипения 100,5 °С, температура затвердевания минус 2 – 3 °С.

ПАРМформ – продукт обработки технического ПАА формальдегидом. Обработка производится непосредственно на месте использования флокулянта. Для получения ПАРМформ к 2 % раствору ПАА-геля прибавляют формалин из расчета 100 : 6,2; нагревают в течение 10 мин при 50°C и разбавляют до 0,1 %. ПАРМформ в ряде случаев, особенно в щелочной среде, более эффективен, чем ПАА.

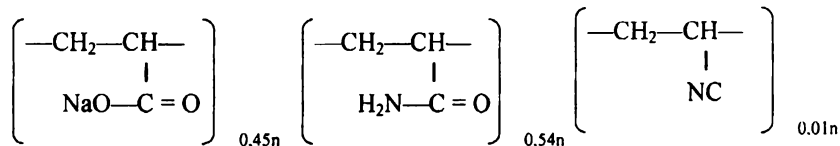
Широко используемый гидролизированный ПАА (ГПАА) промышленностью не выпускается, а готовится на месте его использования в виде 0,5% раствора омылением технического ПАА щелочью при 50 – 80°C. ГПАА является флокулянтom со значительно более резко выраженными свойствами, чем обычный технический ПАА. Водные растворы ГПАА имеют повышенную вязкость в слабокислой, нейтральной и щелочной областях. ГПАА в нейтральной и щелочной среде обладает лучшим флокулирующим действием.

Отметим, что образуются карбоксильные группы, придающие молекулам ПАА отрицательный заряд. Гидролиз происходит не полностью: максимальная степень гидролиза в 2 М растворе NaOH составляет 70 %.

Полное омыление ПАА достигается лишь нагреванием полимера при 100°C в 10 М растворе щелочи, но при этом одновременно происходит также деструкция макромолекул. В качестве флокулянта чаще всего применяют частично гидролизированный ПАА, причем наилучшим действием обладает образец со степенью гидролиза примерно 30 %. Объясняется это тем, что появляющиеся в результате гидролиза заряды вдоль макроцепи при диссоциации карбоксильных групп способствуют увеличению размеров макромолекулярного клубка. При этом образуется слегка изогнутая цепь, способная закрепляться на нескольких частицах. Полиакриламиды с более высокой степенью гидролиза (т. е. с более высокой плотностью зарядов) приобретают более жесткую линейную конфигурацию. Такие образцы ПАА не могут деформироваться при переходе на поверхность, и их флокулирующая способность много хуже более слабо заряженных образцов.

Макромолекулы ПАА даже в относительно разбавленных растворах (0,01%) образуют надмолекулярные образования – ассоциаты фибриллярного типа (пачки). Изoeлектрическая точка очищенного полиакриламида составляет 4,5 единицы pH.

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан)



В промышленности получается щелочным гидролизом полиакрилонитрила. Технический гелеобразный гипан представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, сухой остаток не менее 10 %, плотность 1,06 – 1,07 г/см³. Количество карбоксильных групп 45 – 49 %, молекулярная масса порядка 5·10⁴.

Сополимеры акриламида, акрилонитрила и акрилатов. Неполным омылением полиакрилонитрила различными реагентами получены эффективные флокулянты серии К (К-4, К-6, К-9 и др.), содержащие нитрильные, амидные и карбоксильные группы в разных соотношениях.

Флокулянт К-4 — продукт реакции щелочи с полиакрилонитрилом в мягких условиях при соотношении реагентов 10 : 4 при температуре 90 – 95°C, выпускают в виде 10 % густой пасты.

Флокулянт К-6 получают действием на полиакрилонитрил жидкого стекла при соотношении реагентов 1 : 5. Приготавливают в виде 16 % густой пасты, в которой находятся также растворимые в воде и коллоидные силикаты.

Флокулянты серии К широко применяются в нефте- и газодобывающей

промышленности, гидрометаллургии, для интенсификации очистки сахарных растворов в пищевой промышленности, как искусственные структурообразователи почв, для очистки промышленных сточных вод и в других областях.

Метасол представляет собой сополимер метакриламида с метакрилатом натрия:



Метасол получают радикальной полимеризацией (инициатор персульфат калия) метакриламида и метакрилата натрия при мольном соотношении 1:1. Выпускается в виде гранул с содержанием основного вещества 50 – 60% и молекулярной массой $3 \cdot 10^5$. В одной части воды растворяется 4 части полимера.

Полистиролсульфокислота — сильнокислотный анионный полиэлектролит. Состав элементарного звена: $-\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{OH}$.

Получают полистиролсульфокислоту действием концентрированного олеума на набухший в диоксане полистирол в виде белого порошка (флокулянт ВК-1). Хорошо растворяется в воде и других полярных растворителях. В США выпускается под коммерческим названием Пьюрифлок А-21 и используется для осаждения взвешенных веществ в отстойниках станций очистки бытовых и производственных сточных вод.

Натриевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот. Элементарные звенья этих полимеров имеют состав: $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COONa}$ и $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COONa}$.

Получают эти вещества полимеризацией соответствующих мономерных кислот с последующей их нейтрализацией или омылением водой полинитрилов. Молекулярная масса солей этих флокулянтов в зависимости от метода получения находится в пределах сотен тысяч и миллионов.

Полиакриловая и полиметакриловая кислоты слабо диссоциированы, и макромолекулы этих кислот в растворе имеют форму свернутых клубков. При нейтрализации кислот усиливается ионизация карбоксильных групп, что приводит к разворачиванию макромолекул и увеличению их размеров.

ПАК и ПМАК образуют полимер-полимерные соединения с

катионными полиэлектролитами – полиэтиленимином, полиэтиленполиамином, белками и другими веществами. Флокулянты на основе ПАК и ПМАК применяют для очистки оборотной воды углеобогащительных фабрик. Полиметакриловая кислота и ее соли применяются также для стабилизации ряда промышленных дисперсий, в частности цинксульфидных люминофоров, используемых в качестве покрытия в электроннолучевых приборах.

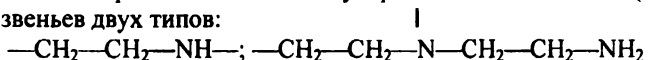
Комета – нейтрализованная на 50 – 60 % щелочью метакриловая кислота. Выпускается в виде 30 – 35 % геля. Используется для очистки сточных вод угольной промышленности.

Из других отечественных флокулянтов следует отметить Аквапол, А 930, А 1510, сополимер АА с Na – АК (феннопол), ЛКР-55-02, ЛКР-64-02, флотин, гидрокрилы. Кроме ПАА, наиболее широкое распространение в нашей практике получили анионные флокулянты Praestol (Праестол) немецкой фирмы Stockhausen (Штокхаузен) – табл. 1, которые в настоящее время выпускаются в г. Перми фирмой MSP (Москва – Штокхаузен – Пермь) по немецкой лицензии. Весьма часто эти флокулянты называются российскими, что, наверное, не совсем корректно. Области применения флокулянтов Праестол в системах водоснабжения и водоотведения приведены в табл. 2.

1.3.3. Катионные флокулянты

Коллоидные примеси природных и промышленных сточных вод, частицы большинства суспензий заряжены отрицательно. Поэтому наиболее эффективными регуляторами устойчивости обычно встречающихся на практике дисперсий являются катионные флокулянты.

Полиэтиленимин — наиболее простой по строению катионный полиэлектролит. Высокомолекулярный полиэтиленимин (ПЭИ) состоит из звеньев двух типов:



Он содержит как первичные, так и вторичные и третичные аминогруппы. Получают ПЭИ полимеризацией этиленимирина в присутствии инициаторов – эпихлоргидрина, дихлоргидринглицерина и др. Высокомолекулярные образцы ПЭИ имеют молекулярную массу порядка $(4 - 11)10^4$, структура полимера «гребенчатая», т. е. содержит достаточно большое число боковых ответвлений (они образуются примерно у трети атомов азота главной цепи и содержат три-четыре элементарных звена). Полиэтиленимин хорошо растворяется в воде, спирте, ацетоне, хлороформе. ПЭИ – слабое основание, его водные растворы имеют щелочную реакцию. Полиэтиленимин в разбавленных водных растворах постепенно разлагается с выделением аммиака и с деструкцией макромолекул.

Таблица 1

Выпускаемые флокулянты марки «Праестол»

Разновидности ПАА марки Праестол																				
Характеристики		Анионная активность						Катионная активность												
		Неионо- генная актив- ность	слабая		средняя				слабая			средняя			сильная		очень сильная			
			2510	2515	2530	2530TR	2540	2540TR	2640	851BC	611BC	611TR	650BC	650TR	852BC	853BC		644BC		
2300D	2500	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	600-700	854BC
		>250	>140	>180	>200	>200	>200	>300	>550	400-550	400-550	250-400	250-400	>400	>350	200-350	100-300	<450		
Насыпная плотность, кг/м ³	0-13	1-13	1-12	3-13	6-13	6-13	6-13	6-13	6-13	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14
Динамическая вязкость, мПа·с																				
Граница применения по значению pH																				
Приблизитель- ный молекуляр- ный вес, млн	5	14	14	14	14	14	14	16	9	6	6	6	6	9	9	6	6	6	6	6

Примечания. 1. Динамическая вязкость приведена для 0,5% раствора для анионных и для 1% раствора для катионных полимеров и 2300D в 10% растворе NaCl. 2. TR – марки полимеров для подготовки питьевой воды и изготовления продукции, применяемой в медицинской и пищевой промышленности, содержат менее 0,05% остаточного акриламида для анионоактивных марок и менее 0,025% – для катионоактивных марок. Остальные марки содержат 0,1% остаточного акриламида. 3. В зависимости от количества неионогенных амидных и диссоциирующих анионных и катионных групп ионогенный характер может быть слабым (3-10%), средним (20-50%), сильным и очень сильным (50-100%).

Таблица 2

Примеры применения флокулянтов «Праестол»

Область применения	Неионо- генные	Анионные			Катионные		
		слабо	средне	сильно	слабо	средне	сильно
1	2	3	4	5	6	7	8
Питьевая вода		+	+		+	+	
Техническая вода		+			+	+	
Горная промышленность (уголь, руды, соли)		+	+				
Промысловая вода		+	+				
Концентраты/ флотация		+	+				
Флотационные хвосты		+	+				
Флотационные взвеси		+	+				
Щелоки растворители,	+	+	+				
Химическая промышленность							
Пигменты (неорганические)	+	+	+				
Пигменты (органические)					+	+	
Реакционные растворы	+	+	+				
Биотехнические суспензии					+	+	

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Промышленность производства и обработки металла	+	+	+		+		
Бумажная промышленность (удержание/ ситовая вода/ сточная вода)	+	+	+		+		
Сточные воды (промышленные, коммунальные) Сточные воды также после нейтрализации	+	+	+		+		
Обезвоживание осадка							
Свежий осадок						+	+
Сброженный осадок					+	+	
Избыточный ил (также уплотнение, флотация, центрифугирование)						+	+

С солями меди, цинка, кобальта, никеля, свинца и некоторых других металлов полиэтиленмин образует интенсивно окрашенные прочные комплексные соединения. Он взаимодействует с белками, поливинилсульфокислотой, полиметакрилатом натрия, карбоксиметилцеллюлозой и другими водорастворимыми соединениями, содержащими кислотные группы, с образованием нерастворимых в воде полимер-полимерных комплексов.

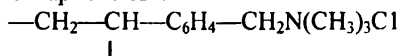
Технический полиэтиленмин – это водный раствор, содержащий 20-50% полимера, густая вязкая жидкость, вызывает коррозию стали, разрушает резину и эпоксидные смолы.

Полиэтиленмин – умеренно токсичное вещество. Однако из-за того, что мономер – этиленмин – является канцерогенным соединением и возможно наличие его следов в продукте, то производство данного

полиэлектролита в промышленных масштабах в России пока не разрешено.

За рубежом на основе этиленимина производят флокулянты Сединур КА (Германия) – 30% водный раствор ПЭИ и Пьюрифлор-31 (США) – 20% раствор ПЭИ с мол. массой порядка $10 \cdot 10^5$. Эти реагенты применяются для обезвоживания осадков станций городских сточных вод, а также для очистки воды в питьевом водоснабжении.

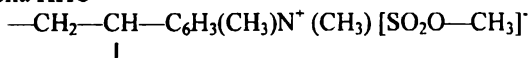
Четвертичные аммониевые соли на основе полистирола – катионные флокулянты, практически полностью диссоциирующие в водном растворе. Формула элементарного звена



Молекулярная масса колеблется в пределах $5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^5$. Получают эти флокулянты обработкой полистирола или поливинилтолуола монохлорметилowym эфиром с последующим аминированием продуктов реакции третичными аминами. Наиболее эффективным из этой группы флокулянтов являются поли-2-винил-N-бензилтриметиламмоний хлорид, который часто обозначают как ВПК-101 (водорастворимый полимер катионный). Флокулянт ВПК-101 представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, содержит до 20 % полимера и не более 5 % хлорида натрия. В зависимости от условий технологического процесса этот флокулянт именуют иногда ВА-2.

Флокулянты серий ВА и ВПК реагируют с гумусовыми веществами с образованием нерастворимых в воде комплексов, адсорбируются на отрицательно заряженных частицах коллоидных загрязнений воды, связывая их в крупные хлопья. Эти реагенты хорошо поглощаются также дисперсными частицами углей, оксидов, бактериальных культур и других, вызывая их агрегацию. Часто при этом с помощью ВПК удается сфлуктулировать мелкие частицы, которые не агрегируют в присутствии высокомолекулярных неионных или анионных полимеров. Флокулянты ВПК с успехом могут быть использованы для очистки оборотных вод углеобогашения, концентрирования клеточных суспензий, для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих фабрик и т. д.

Флокулянт ППС – полимер пиридиновой соли. Получают его полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина и диметилсульфата, взятых в стехиометрическом отношении, в присутствии веществ, предотвращающих образование сшитых нерастворимых в воде продуктов. Состав элементарного звена ППС



ППС представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде и метиловом спирте, слабо растворим в этиловом спирте. Молекулярная масса получаемых образцов колеблется в пределах 10^4 – $3 \cdot 10^6$. Таким образом, молекулярная масса ППС существенно превышает таковую,

характерную для других катионных полимерных флокулянтов. С этим связана высокая флокулирующая активность данного реагента.

Флокулянт ППС в России производят в виде геля с содержанием основного вещества 40–60% и в виде твердого вещества с содержанием полимера 90–95%. ППС – умеренно токсичное вещество, его применение допущено для использования в питьевом водоснабжении.

Полидиметиламиноэтилметакрилаты (поли-ДМАЭМА) представляют собой соль (чаще всего сульфат или ацетат) третичного амина. Состав элементарного звена:



Получают полимеризацией мономера в уксуснокислой среде в присутствии персульфата аммония. Молекулярная масса синтезированных образцов достигает $(1,2 - 1,5)10^6$. Растворяется в воде, ацетоне, метиловом и бутиловом спиртах, не растворим в бензоле и четыреххлористом углероде. В разбавленных растворах на свету, в присутствии ионов железа, карбонатов и силикатов и при нагревании выше 25°C происходит деструкция полимера.

Медведевым и Тесленко методом радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры ДМАЭМА с акриламидом, акриловой и метакриловой кислотами, винилпирролидоном, прошедшие лабораторные испытания как флокулянты. Указанные реагенты оказались эффективными флокулянтами латекса натурального каучука, глинистых и клеточных суспензий.

Амифлок – сополимер метакриламида и диэтиламиноэтилметакрилата в отношении 65:35. Применяется как флокулянт в бумажной промышленности.

Полиаминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты (ПААЭМАК) представляют собой соли третичных аминов (или соответствующие четвертичные аммониевые соли) с составом звена



где R – алкильные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$),

An – анион (Cl^- , CH_3COO^- , $\text{SO}_3-\text{O}-\text{CH}_3^-$).

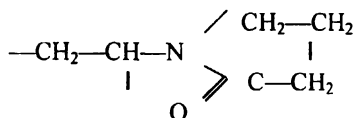
Получают их полимеризацией мономеров в органических растворителях или в блок с последующим подкислением или алкилированием. Регулируя процессы полимеризации и алкилирования, получают полимеры с различной молекулярной массой и степенью алкилирования. Растворяются в воде, метиловом и этиловом спиртах.

ПААЭМАК – сильноосновные катионные флокулянты, обладающие высокой флокулирующей активностью по отношению к отрицательно заряженным дисперсным частицам. Используются при флотации минеральных руд.

В промышленных масштабах полимер ПААЭМАК и его сополимеры с

акриламидом и метакриламидом выпускают фирмы в США (Херкофлоры 821, 859), Японии (Санфлоры 029Р и др.), Германии (Прасстола 423К, 411К), Великобритании (Зетаги 63, 76, 92), Франции (Диапрозим ХК) в виде порошков и водных растворов.

Поливинилпирролидоны (ПВП). Состав элементарного звена поливинилпирролидона



Поливинилпирролидоны растворяются в воде, спиртах, этиленгликоле, глицерине, аминах, хлороформе и других растворителях.

На основе поливинилпирролидона и его производных в США выпускают промышленные флокулянты серии К (К-15, К-30, К-60 и К-90). Цифра, следующая за буквой К, характеризует средневязкостную молекулярную массу; для приведенных образцов она составляет соответственно 10^4 , $4 \cdot 10^4$, 10^5 и $3 \cdot 10^5$. Флокулянты К-15 и К-30 выпускаются в виде белого сыпучего порошка с содержанием активного вещества 95% или в виде водного раствора (К-60 и К-90) с содержанием основного вещества 45 и 20%.

Из отечественных катионных флокулянтов наиболее широкое применение находит ВПК-402 (полидиметилдиаллиламмоний хлорид — полиДАДМАХ) с молекулярной массой $3 \cdot 10^5$ производства ПО «Каустик» г. Стерлитамак (Башкирия). Однако в настоящее время промышленностью выпускаются более активные флокулянты серии Флокатор (флокатор 100-40, флокатор 200-40, флокатор 109, флокатор 200), серии АК (АК-617, К-1020, К-580, Ак-636), выпускаемые российскими фирмами НИИ полимеров и ЗАО «Гель», г. Волжский; серии КФ (КФ-91, КФ-99), выпускаемые ПО «Оргсинтез», г. Волжский; серии ЛКР (ЛКР-52-016, ЛКР-64-02К, ЛКР-16-008К), разработанные в НИИ ВОДГЕО (Москва); серия флокулянтов Камофлор НПО им. С.М. Кирова (г. Пермь); флокулянт «Перколь» (С.-Петербургский Водоканал), разработанный по рецептуре получения флокулянта ОКФ (НИИ КВОВ, Москва); флокулянт ААС ГХ ДМАЭМА; флокулянт Тимаксол-П (полимер диметилсульфата ДМАЭМА).

Вошли в практику смеси флокулянтов с коагулянтами, щелочными соединениями, сорбентами и др. под названием «композиционные материалы». Так, ОАО «Сорбент» по просьбе «Пермэнерго» разработал коагулянт-флокулянт на основе сульфата алюминия и ПАА марки СА-3Н-600, используемый на ТЭС. Особенно много композиционных материалов выпускается в развитых странах. Часто такие смеси весьма удобны в приготовлении рабочих растворов и дальнейшем использовании.

Следует отметить получение и использование в отечественной практике синтетического бактерицидного полиэлектролита на основе гуанидиновых соединений, вызывающего гибель грамм - положительных и грамм - отрицательных микроорганизмов. Полиэлектролит фугоцид полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) вещество не летучее, не имеет в воде запаха и окраски, обладает пролонгированным бактерицидным действием. Флоккулирующие свойства ПГМГ более всего проявляются на стадии фильтрования воды через зернистую загрузку.

Также следует упомянуть о двух новых катионных флокулянтах: «Фекомин-100» производства лесохимического завода (п. Нейво-Рудянка Свердловской области), используемый пока для обработки нефтесодержащих вод и имеющий, на наш взгляд, интересные перспективы; «Каустамин-15» производства ПО «Каустик» (г. Стерлитамак, Башкирия), опробованный по типу флокулянта ВПК-402 с положительными результатами. Однако их использование только началось.

В заключение необходимо остановиться на флокулянтах выпускаемых за рубежом. Их условно можно разделить на три группы: а) выпускаемые по зарубежным лицензиям в РФ (например, Праестол – см. выше); б) достаточно широко используемые в отечественной практике (например, Налко, о чём ниже); в) все остальные, используемые у нас несистематически.

Повторим, что основными характеристиками органических флокулянтов, предлагаемых различными зарубежными фирмами, являются торговая марка, природа флокулянта, молекулярная масса, основность (природа и количество ионогенных групп), товарная форма, санитарно-гигиенические характеристики. Остановимся на наиболее интересных примерах.

Американской фирмой Ciba выпускаются флокулянты серий Zetag и Magnafloc. В 2003 году компания Ciba Specialty Chemicals предложила своим клиентам новое поколение высокоэффективных синтетических флокулянтов для обработки осадка – Zetag 8000. Флокулянт Zetag 8680 специально разработан для осадков, требующих катионоактивные заряженные полимеры. Преимуществом нового продукта является уникальное молекулярное строение (UMA), которое заменяет традиционную двумерную молекулярную структуру порошкообразных продуктов трехмерной, что придает большую эффективность при разделении воды и твердых веществ.

Другими американскими фирмами Cytec Ind. (до 1994 г. известная как Cyanamid Corp.) производятся флокулянты серии Superfloc, Nalco Chemical – флокулянты серии Nalco; Techn. Inc. – флокулянты серии Kem-Tron; финской фирмой Kemira - флокулянты серии Феннопол; японскими фирмами Sanyo Chem. Ind. – флокулянты серии Sanfloc; Kurita –

флокулянты серии Kurifix; французской фирмой SNF Floccerger – флокулянты серии Floram PWG и органические коагулянты серии Floguat и др.

Вернёмся к американской фирме «Nalco», которая является второй по внедрению на российский рынок, однако ее продукция в РФ не производится. Приведем примеры наиболее применяемых у нас флокулянтов, в основном в чёрной металлургии.

Nalco 73500 является неокисляющимся микробиоцидом для промышленных охлаждающих систем. Не рекомендуется применять в системах с возможным загрязнением аммиаком.

Nalco STA, BR, EX ST70 обеспечивает эффективный и действенный контроль роста микроорганизмов и связанных с ним отложений в промышленных градирнях, прямоточных системах охлаждения и пастеризаторах. Является быстродействующим фактически против всех микроорганизмов.

Nalco Nastil разработан для предотвращения коррозии, накипи в свежей воде в промышленных охлаждающих системах, в системах с использованием горячей воды, в городских системах теплоснабжения.

Nalco 73211 – это многофункциональный продукт, разработанный для поддержания в чистом состоянии теплопередающих поверхностей в промышленных системах охлаждающей воды. Формула этого уникального продукта позволяет замедлить образование минеральных отложений и обеспечить отличное диспергирование шлама, ила и взвешенных веществ.

Nalco 1820 Триакт – это ингибитор коррозии, разработанный для применения в системах пара и конденсата.

Nalco 43-63 – это жидкий продукт, специально разработанный для ингибирования накипи и контроля отложений для мокрых скрубберов, проточных охлаждающих систем и рециркуляционных охлаждающих систем с низкими коэффициентами упаривания, газоочистных систем.

Nalco 71228 является катионным коагулянтом с низкой молекулярной массой, предназначенным для применения в случаях использования непитьевой и сточной воды, например для очистки сырой воды; умягчения воды; первичной и вторичной очистки сточной воды; очистки маслосодержащей сточной воды.

Nalco 71605 эффективен в процессах водоподготовки на металлургических заводах, литейных цехах, в целлюлозно-бумажной промышленности, на нефтеперерабатывающих и химических заводах, а также на предприятиях по обработке городских стоков. Также эффективен в качестве сгустителя шлама в процессе обезвоживания с применением вакуумных фильтров, фильтр-прессов, центрифуг, сгустителей или сушилок.

2. Контроль использования синтетических полиэлектролитов

В соответствии с действующим законодательством производственный лабораторный контроль выполняется силами предприятий и учреждений, в ведении которых находятся сооружения по очистке питьевой воды. При отсутствии производственной лаборатории или возможностей для проведения полноценного контроля исследования осуществляются на договорной основе аккредитованными в установленном порядке лабораториями.

Программа производственного контроля должна быть согласована с территориальными центрами Роспотребнадзора.

При использовании синтетических полиэлектролитов для очистки питьевой воды необходимо контролировать:

- качество поступающих реагентов;
- физико-химические показатели поступающей воды;
- выбор оптимальной дозы полимера;
- соблюдение технологических правил, режимов применения реагентов, установленных в технических условиях и инструкциях;
- эффективность очистки воды;
- соблюдение мер по обеспечению безопасности труда персонала.

Качество полиэлектролитов подтверждается:

- протоколом анализа от производителя;
- паспортом безопасности синтетического полиэлектролита;
- санитарно-эпидемиологическим заключением, выданным в установленном порядке;
- результатами анализов проб, отобранных из каждой новой партии реагентов на соответствие нормативным требованиям.

Оптимальная доза полимера устанавливается методом пробного коагулирования / флокулирования ежесуточно с учетом физико-химических показателей обрабатываемой воды (рН, мутность, цветность).

Оценка эффективности очистки воды полимерами проводится по органолептическим показателям (запах, цветность, мутность) в соответствии с требованиями СанПиН.

В обязательном порядке осуществляется государственный санитарно-эпидемиологический надзор за использованием синтетических полиэлектролитов для очистки питьевой воды. Флокулянты, используемые в отечественной практике очистки воды и обработки осадка, должны быть разрешены к использованию Федеральной службой Роспотребнадзора, т.е. должны иметь гигиенический сертификат. Кроме того, для каждого флокулянта должна быть установлена предельно-допустимая концентрация (ПДК) в системе водоснабжения при его применении в водоподготовке или в воде водоемов при сбросе очищенных с использованием флокулянтов

сточных вод. Например, содержание полиакриламида (ПАА) в питьевой воде не должно превышать 2 мг/дм³.

В табл. 3 показаны величины ПДК некоторых флокулянтов для воды рыбохозяйственных водоемов.

Таблица 3

**Предельно-допустимое содержание органических флокулянтов
в воде рыбохозяйственных водоемов**

Марка флокулянта	Химическая основа	ПДК, мг/дм ³
Флокатор 100-40	Сополимер акриламида и N- триметиламмоний	0,006
Флокатор 200-40	Сополимер акриламида и 1,2 диметил-5 винилпиридинийметилсульфат	0,003
Флокатор 109	Поли-N-триметиламмонийэтилметакрилата бензолсульфонат	0,006
CS-141, ДМР-410	Сополимер акриламида и акрилата натрия	0,2
	Полиакриламид, частично гидролизированный АК-618, сополимер акрилата натрия и акриламида	0,04
ГПАА, Валсвел, Гриндрил ФП	Полиакриламид частично гидролизированный (до 50%), сополимер акрилата натрия и акриламида	0,8
КЕН-ПАС, Валсперс	Полиакрилат натрия	0,0125
Гипан	Полиакрилонитрил, гидролизированный сополимер акрилата натрия, акриламида и акрилонитрила	1,0
Полисепт	Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид	0,01
Флокатор 200	Поли-1,2-диметил-5- винилпиридинийметил - сульфат	0,01
АК-617	Полиакриламид катионоактивный	0,08
ПАА, ДР 1-4973	Полиакриламид неионогенного типа	0,01
	Полиэтиленоксид	10,0
ВПК 402	Полидиметилдиаллиламмоний хлорид	10 ⁻³
ВПК 101	Полivinилбензилтриметиламмоний хлорид	10 ⁻⁴

Следует также контролировать загрязняющие вещества, содержащиеся в реагентах, на основании информации, представленной в сертификатах на эту продукцию.

3. Физико-химические и флокулирующие свойства водных растворов ВМФ

3.1. Вязкостные и электрохимические свойства водных растворов флокулянтов

Растворы флокулянтов обладают рядом специфических особенностей, которые проявляются при изучении вязкостных и электрохимических свойств их водных растворов. Одной из таких особенностей является нелинейное увеличение приведенной вязкости водных растворов флокулянтов с разбавлением. Это связано с разворачиванием клубков макромолекул и увеличением их размеров при уменьшении концентрации флокулянта.

Особенно сильно этот эффект проявляется в растворах ионогенных флокулянтов (рис. 1). При их разбавлении уменьшается концентрация противоионов вблизи макроиона и увеличивается электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев полимерной цепи, что приводит к увеличению размеров макромолекул и эффекту так называемого полиэлектролитного набухания.

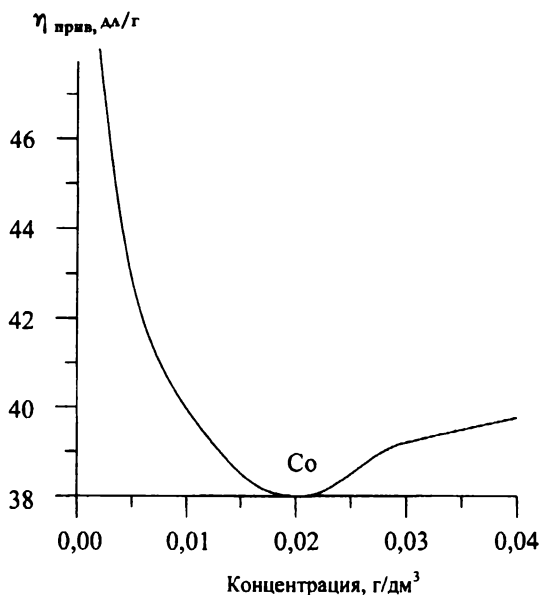


Рис. 1. Изотерма вязкости водного раствора флокулянта К 1020

Это свойство флокулянтов является одним из факторов, определяющих их высокую флокулирующую активность при небольших дозах ($0,5-10 \text{ мг/дм}^3$), когда макромолекулы флокулянта имеют максимальные линейные размеры и наибольшую доступность ионогенных групп.

С увеличением концентрации флокулянта в растворе выше определенной величины C_0 (см. рис. 1) наблюдается возрастание вязкости, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием и образованием пространственных структур, которые в конечном итоге приводят к гелеобразованию. Величина C_0 и концентрация флокулянта, при которой происходит его структурирование, будут тем ниже, чем выше молекулярная масса флокулянтов. Так, если полиакриламид с молекулярной массой 6 млн в гелеобразном состоянии находится при концентрации 6%, то флокулянт Флокатор 200 с молекулярной массой 1 млн – при концентрации 25%.

Величина приведенной вязкости водных растворов флокулянтов ($\eta_{\text{прив}}$) может служить критерием оценки их гидролитической устойчивости при хранении. Как известно, срок годности разбавленных водных растворов флокулянтов очень небольшой. Например, для 0,7–1,0% водных растворов полиакриламида срок хранения составляет не более 15 дней, 0,4 – 0,6% растворов – 7 дней, а 0,1 – 0,3% растворов – 2 дней. Это объясняется тем, что при хранении кислород и другие примеси, присутствующие в воде, могут вызвать деструкцию макромолекул и снижение вязкости, либо связывание макромолекул и увеличение вязкости их водных растворов. По изменению величины вязкости водных растворов флокулянтов во времени можно определить срок их хранения без изменения их свойств. Так, 1,0% водные растворы Флокатора 200 могут храниться в течение полугода. За этот период его приведенная вязкость практически не меняется. Не изменяется и характер зависимости $\eta_{\text{прив}}$ от разбавления. Флокулянт ВПК-402 менее устойчив при хранении. Приведенная вязкость 0,5% раствора снижается уже через 30 дней с 6,4 до 4,1 дЛ/г.

Увеличение солесодержания водного раствора сопровождается уменьшением степени диссоциации ионогенных групп флокулянтов и снижением вязкости их растворов. При этом изотермы приведенной вязкости от разбавления приобретают линейный характер. Величина $\eta_{\text{прив}}$ при бесконечном разбавлении, называемая характеристической вязкостью $[\eta]$, служит критерием оценки молекулярной массы флокулянтов. В этой связи некоторые фирмы, производители флокулянтов, вместо молекулярных масс из-за сложности ее определения для характеристики флокулянтов используют значения характеристических вязкостей в растворах низкомолекулярных солей определенной концентрации, например в 1 N растворе KCl.

Снижение реальных размеров макромолекул флокулянтов в солевых растворах следует учитывать при их использовании для очистки минерализованных сточных вод. Увеличение концентрации солей в воде

приводит к снижению эффективности флокуляционной очистки воды.

Величина заряда ионогенных флокулянтов, которая сказывается на гидродинамических и флокуляционных свойствах их водных растворов, может оцениваться по содержанию ионогенных групп, по обменной емкости флокулянта или по максимальной величине электрокинетического потенциала (ЭКП) частиц стандартной суспензии (например, кварца) с адсорбированными на них макромолекулами противоположно заряженного флокулянта. Два последних метода являются предпочтительными, поскольку учитывают конформационное состояние макромолекул в растворе и доступность ионогенных групп флокулянта.

Величина обменной емкости или концентрация ионогенных групп в полимере используется некоторыми фирмами для характеристики степени их основности. К сильноосновным флокулянтам относят реагенты, имеющие обменную емкость 3,8–4,5 мг-экв/г или содержащие от 50 до 100% ионогенных групп, к среднеосновным – имеющие обменную емкость 2,0–3,5 мг-экв/г или содержащие от 20 до 50 % ионогенных групп, к низкоосновным – имеющие обменную емкость 0,8–1,8 мг-экв/г или содержащие от 3 до 20 % ионогенных групп.

Величина ЭКП является более универсальным показателем ионогенности флокулянта, так как может использоваться также для изучения эффективности флокулянтов в процессах очистки воды и обработки осадков, контроля и регулирования дозы флокулянта. Это обусловлено тем, что частицы загрязнений заряжены положительно или отрицательно и при введении противоположно заряженного флокулянта величина ЭКП частиц уменьшается и при определенной концентрации флокулянта происходит перезарядка частиц дисперсной фазы. Величины ЭКП дисперсной фазы сточных вод снижается тем быстрее, чем больше заряд макромолекул флокулянта. Одноимённо заряженные флокулянты также снижают ЭКП дисперсной фазы, но медленнее и при этом знак заряда частиц не меняется.

Основным назначением органических флокулянтов является повышение скорости и эффективности очистки природных и сточных вод от коллоидных и тонкодисперсных механических примесей различной природы, недостаточно удаляемых обычными механическими методами – отстаиванием, флотацией, фильтрованием, увеличение скорости и эффективности механического обезвоживания осадков.

Второй областью использования флокулянтов является очистка воды от органических примесей, которые могут вступать в химическое взаимодействие с флокулянтами с образованием растворимых соединений. К ним относятся нефть и нефтепродукты, анионные и катионные поверхностно-активные вещества, гуминовые и фульвокислоты, красители, масла, жиры, смолы, высокомолекулярные органические кислоты, белки и т.д.

Но независимо от области использования флокулянтов, основными характеристиками их флокулирующих свойств являются эффект очистки воды или степень обезвоживания осадка и доза флокулянта.

3.2. Механизм флокуляции

Как известно, флокуляция загрязнений, присутствующих в сточных водах, происходит в две стадии: адсорбция флокулянта на частицах и образование агрегатов частиц (флокул).

Адсорбция флокулянта на частицах дисперсной фазы может происходить за счет электростатических и химических взаимодействий, ионного обмена, сил Ван-дер-Ваальса. Адсорбция ионогенных флокулянтов на частицах дисперсной фазы, имеющих противоположный по знаку заряд, происходит, главным образом, за счет электростатического притяжения. Следствием адсорбции макромолекул ионогенных флокулянтов является уменьшение ЭКП частиц дисперсной фазы.

Адсорбция неионогенных и одноименно заряженных флокулянтов на частицах дисперсной фазы может происходить вследствие образования химических, водородных и ковалентных связей. Такой механизм адсорбции вероятно имеет место при флокуляции гидроксидов железа, заряженных положительно, катионным флокулянтom Праестол 655, что приводит к повышению положительного заряда частиц гидроксидов. Неионогенные флокулянты, полиоксизтилен или полиакриламид, медленно снижают ЭКП дисперсной фазы, но в отличие от, например, катионных флокулянтов перезарядки дисперсной фазы не происходит.

По сравнению с адсорбцией низкомолекулярных веществ сорбция флокулянтов должна протекать медленнее вследствие большого размера макромолекул. Интенсивное перемешивание сокращает время достижения адсорбционного равновесия. При интенсивном перемешивании максимум адсорбции достигается уже через 1–2 мин. Увеличение продолжительности перемешивания выше оптимальной приводит к десорбции полимера с поверхности частиц, которая увеличивается с уменьшением содержания дисперсной фазы в очищаемой воде.

Образование агрегатов частиц, т.е. связывание частиц полимерными мостиками, происходит в результате взаимодействия макромолекул, адсорбированных на частицах дисперсной фазы, со свободными частицами. Максимальная скорость флокуляции наблюдается при одинаковой концентрации покрытых флокулянтom и непокрытых частиц.

Исходя из данных представлений о механизме флокуляции, флокулирующие свойства органических флокулянтов будут определяться следующими основными факторами:

- физико-химическими характеристиками флокулянтов (молекулярной массой, наличием и степенью диссоциации ионогенных групп);

- физико-химическими характеристиками очищаемой воды (природой, степенью дисперсности и концентрацией удаляемых загрязнений, наличием и природой растворённых веществ);

- технологическими параметрами флокуляции (условиями смешения и хлопьеобразования).

Отметим, что наличие ионогенных групп ускоряет процесс адсорбции флокулянта на частицах дисперсной фазы. Этим обусловлена высокая эффективность использования катионных флокулянтов для флокуляции дисперсных частиц, заряженных отрицательно. К таким дисперсиям относятся большинство промышленных и городских сточных вод и образующихся при этом осадков.

Зависимость эффективности очистки воды от величины заряда проявляется тем сильнее, чем ниже молекулярная масса флокулянтов. Высокая флокулирующая активность низкомолекулярных флокулянтов, таких как ВПК 101, ВПК 402, наблюдается при максимальном содержании ионогенных групп 90 – 100%.

Анионные и неионные флокулянты эффективны для флокуляции природных и промышленных сточных вод, дисперсная фаза которых заряжена положительно, или сточных и природных вод, предварительно обработанных коагулянтами, так как продукты гидролиза солей алюминия и железа в большинстве случаев несут положительный заряд.

Определяющим фактором второй стадии флокуляции хлопьеобразования, является молекулярная масса флокулянта. Чем выше молекулярная масса флокулянта, т.е. чем длиннее ее макромолекулы, тем больше частиц связывается макромолекулами флокулянта в агрегаты и тем выше эффективность очистки воды. С увеличением молекулярной массы флокулянтов оптимальная доза флокулянта уменьшается, а эффект осветления – увеличивается. Для высокомолекулярных флокулянтов с характеристической вязкостью более 5 дл/г эффективность флокуляции и необходимая доза флокулянта определяются не содержанием ионогенных групп в его молекуле, а молекулярной массой флокулянта. Для высокомолекулярных катионных флокулянтов ПААК с молекулярной массой 3,0 – 5,5 млн и анионных флокулянтов ПААН с молекулярной массой выше 8 млн эффект очистки сточных вод НПЗ зависит не от заряда макромолекул, а от их размера. Этим, вероятно, обусловлена высокая эффективность анионного флокулянта ПААН с характеристической вязкостью 10-20 дл/г для очистки сточных вод НПЗ, содержащих отрицательно заряженные частицы загрязнений. Полученные данные являются косвенным доказательством преобладания механизма мостикообразования в процессе флокуляции сточных вод флокулянтами с высокой молекулярной массой.

При обработке осадков сточных вод обычно применяют высокомолекулярные флокулянты слабо- и средней основности с

характеристической вязкостью 5 – 20 дл/г, что будет показано ниже.

Высокая молекулярная масса флокулянта определяет, в отличие от коагулянтов, и специальные условия растворения и приготовления рабочих растворов флокулянтов и их концентрации. Растворение флокулянтов должно осуществляться при интенсивном перемешивании в аппаратах с мешалками. Концентрация рабочих растворов флокулянтов зависит от их молекулярной массы и колеблется от 0,05 до 0,5%.

Всегда эффективнее использовать разбавленные растворы, но часто, особенно в случае флокулирования осадков, поступление «лишней» воды весьма нежелательно.

Поэтому при выборе флокулянта следует руководствоваться следующими общими принципами:

- эффективность очистки повышается, а доза уменьшается при увеличении молекулярной массы флокулянта;
- увеличение основности, т.е. количества ионогенных групп в макромолекуле флокулянта, при сравнительно низкой молекулярной массе также способствует увеличению глубины очистки и снижению дозы флокулянта;
- при использовании высокомолекулярных флокулянтов требуются специальные условия для их растворения и смешения с очищаемой сточной водой.

Основными факторами, определяющими флокулирующие свойства флокулянтов, являются состав и количество загрязнителей: природа и дисперсность взвешенных веществ, их содержание, pH, концентрация солей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других загрязнений.

Степень дисперсности, величина и знак заряда дисперсной фазы, её количество в очищаемой системе зависят от природы загрязнений и определяют тип флокулянта и его расход. Как правило, для флокуляции положительно заряженных дисперсных систем, к которым относятся, например, сточные воды, содержащие угольные частицы, гидроксиды металлов и др., используют анионные флокулянты. Для флокуляции отрицательно заряженных дисперсных систем, к которым относятся большинство природных и сточных вод, применяют катионные флокулянты.

Для практики важно, что удельный расход флокулянта снижается с увеличением концентрации дисперсной фазы. Этот факт является одной из причин небольшого расхода флокулянтов для осветления концентрированных суспензий.

Увеличение концентрации солей в обрабатываемой системе уменьшает эффект флокуляции, поскольку низкомолекулярные электролиты снижают степень диссоциации полиэлектролитов, и они приобретают глобулярную, а не линейную структуру. Поэтому в сильно минерализованных стоках

предпочтительнее использовать неионные или слабоионогенные флокулянты.

Наличие ПАВ и растворимых органических веществ в обрабатываемой системе приводит, как правило, к увеличению расхода флокулянта, и в этом случае иногда выгоднее добавлять ещё и коагулянты.

4. Технология флокуляции

На эффективность очистки сточных вод с применением флокулянтов оказывают влияние доза флокулянта, гидродинамические условия смешения и хлопьеобразования, время обработки.

Зависимость эффективности очистки от дозы флокулянта для большинства очищаемых сточных вод и кондиционирования осадков проходит через минимум. Это объясняется тем, что по мере возрастания содержания флокулянта устойчивость дисперсной системы сначала уменьшается (флокуляция) а затем увеличивается (стабилизация). Оптимальная доза флокулянта соответствует максимальному эффекту очистки воды и определяется молекулярной массой и зарядом флокулянта, природой и концентрацией удаляемых из воды загрязнений. Для некоторых видов сточных вод высокая эффективность флокуляции наблюдается в широком диапазоне доз флокулянта.

Это значительно облегчает управление процессом очистки, так как с увеличением интервала оптимальных доз уменьшается опасность ухудшения флокуляции примесей при отклонении дозы от заданной.

Как следует из теории флокуляции, первой стадией процесса является адсорбция флокулянта на частицах дисперсной фазы, которая зависит в значительной степени от времени интенсивного смешения флокулянтов с обрабатываемой водой. Исследования, проведенные на разных видах сточных вод, показали, что интенсивность смешения увеличивается с ростом молекулярной массы флокулянта и практически не зависит от других его характеристик. Оптимальные параметры смешения имеют следующие характеристики:

- продолжительность смешения составляет 0,5 – 2,0 мин;
- интенсивность смешения, оцениваемая по величине среднего градиента скорости G составляет 100-400 с^{-1} .

Условия хлопьеобразования, определяющие размер и прочность образующихся хлопьев, важны для ускорения процесса осветления сточных вод. Хлопьеобразование определяется молекулярной массой флокулянта, природой дисперсной фазы и способом осветления воды. С увеличением молекулярной массы флокулянта средний градиент скорости G , возрастает. Продолжительность хлопьеобразования составляет 5 – 10 мин при флокуляции минеральных примесей, и в 2 – 3 раза больше при флокуляции

эмульгированных примесей. При этом следует отметить, что создавая оптимальные условия хлопьеобразования, эффект очистки малоактивным флокулянтам можно довести до уровня активного флокулянта.

При очистке воды флокулянтами в сочетании с коагулянтами, особенно при очистке воды с низкой температурой, эффективность флокуляции зависит от промежутка времени между подачей коагулянта и флокулянта. Обычно этот интервал времени составляет 30-120 секунд и определяется температурой обрабатываемой воды и наличием растворенных органических примесей. Чем ниже температура воды, тем медленнее протекает реакция гидролиза коагулянта, а, следовательно, и коагуляция коллоидных и растворенных примесей образующимися микрохлопьями коагулянта. Это должно приводить к увеличению времени между подачей коагулянта и флокулянта, так как макромолекулы флокулянта, связывая частицы гидроксидов в макрохлопья, будут снижать их адсорбционную активность.

Исключением является высокая эффективность использования композиционных реагентов, когда коагулянт и флокулянт вводятся одновременно в виде смеси.

При использовании флокулянтов в системах водного хозяйства возникает несколько проблем, требующих обязательного решения: какой флокулянт (флокулянт и коагулянт, флокулянт и сорбент, флокулянт и др.) следует рекомендовать; каковы оптимальные условия его применения (иначе – оптимальная кинетика флокулирования); какой положительный эффект от флокулирования получается (экономический, технологический, экологический и др.).

Выбор флокулянта, к сожалению, достаточно субъективный процесс, поскольку сказывается одновременное влияние множества факторов: количество и качество загрязнителей в воде или стоке, природа флокулянта, технико-экономические характеристики метода и др., поэтому выбор начинается с изучения аналогичных случаев, что оправдано; накоплен практический опыт флокулирования.

Как уже отмечалось, кинетика флокуляции складывается из кинетики адсорбции флокулянта и кинетики агрегации (хлопьеобразования) частиц дисперсной фазы. Как было показано, адсорбция флокулянта на частицах дисперсной фазы при интенсивном перемешивании протекает с высокой скоростью, в среднем за 60 сек. Агрегация частиц, которая происходит в результате связывания полимерными мостиками полимерсодержащих и непокрытых частиц, более медленный процесс, от условий проведения которого зависит эффективность осветления воды. Об этом свидетельствуют результаты гидродинамических исследований, которые показывают, что эффективность флокулянта может быть повышена на 20-35% при соблюдении оптимальных параметров хлопьеобразования. Если принять, что скорость флокуляции определяется стадией хлопьеобразова-

ния, тогда для описания процесса очистки воды флокулянтами, можно использовать кинетическое уравнение градиентной коагуляции второго порядка

$$-dN/dt = K\theta(1 - \theta)G_2 t_2 N^2, \quad (1)$$

где N – число частиц в единице объёма;

t – время осветления;

K – константа скорости;

θ – доля поверхности частиц, покрытых флокулянтном;

G_2 – средний градиент скорости перемешивания;

t_2 – время хлопьеобразования.

Интегрирование уравнения (1) приводит к линейной зависимости среднего числа N_0/N исходных частиц в агрегате от времени

$$N_0/N = 1 + K\theta(1 - \theta)G_2 N_0 t_2 t \quad (2)$$

Так как численная концентрация частиц дисперсной фазы пропорциональна мутности или оптической плотности (D) дисперсии, то уравнение (2) можно представить в следующем виде

$$D_0/D = 1 + K\theta(1 - \theta)G_2 t_2 N_0 t \quad (3)$$

Применение уравнений (2) и (3) для описания кинетики флокуляции позволяет:

- определить константу скорости флокуляционной очистки воды различными флокулянтами;
- определить оптимальные условия флокуляции для достижения требуемого эффекта очистки воды;
- определить эффект очистки воды с использованием различных флокулянтов при заданных параметрах очистки воды.

В результате исследований, проведенных в НИИ ВОДГЕО, было показано, что в изученном диапазоне изменения технологических параметров процесса уравнений (2) и (3) могут быть использованы для оптимизации кинетики флокуляции сточных вод, содержащих минеральные и органические примеси. Результаты кинетических исследований, показывают, что флокуляционный процесс протекает с высокой скоростью. За время осветления 3- 6 мин. достигается максимальный эффект очистки воды от минеральных и эмульгированных загрязнений. Обработка данных кинетики по уравнениям 2 и 3 приводит к линейной зависимости степени агрегации частиц от времени, на основании которой можно рассчитать константы скорости флокуляции. В табл. 4 представлены константы

скорости флокуляции сточных вод некоторых производств органическими флокулянтами.

Таблица 4

Константы скорости флокуляции сточных вод некоторых производств
с применением флокулянтов

Вид эмульсии, сточной воды	Реагент	Константа скорости, с ⁻¹		
		Темпера- тура, °С	К·10 ¹¹ (ур. 2)	К·10 ⁵ (ур. 3)
Керамкомбинат	Фл-200	20		1,7
Фарфоровый завод	Фл-200	20		0,22
	ПАА	20		0,50
Модельная нефтесодержа- щая вода	Фл-200	20	1,25	-
	А-930	10	-	0,18
	Н-150	20	2,5	0,3
		30	-	0,42
		20	3,25	-
Вода автобазы	А-930	20	-	2,0
Вода гидрофилтра окрасочной камеры	Фл-200	20	-	3,14
	К-125	20		3,46

Отметим, что с повышением температуры скорость процесса флокулирования увеличивается. На практике флокуляционный эффект (S) можно оценить прямыми замерами, например при отстаивании по формуле

$$S = (V - V_0) / V_0, \quad (4)$$

где V и V₀ – скорость осаждения в присутствии флокулянта и без него.

Также можно оценить эффект очистки от загрязнителей (взвеси, железа и др.).

Несколько сложнее оценивается влияние флокулянта на процесс обработки осадка, поскольку нужно сравнивать (без добавления и с добавлением флокулянта) значение удельной производительности по сухому веществу (или по объёму обрабатываемых однотипных осадков), толщине и влажности осадков, их адгезии (что особенно важно!) к фильтровальной перегородке, и, наконец, по качеству фильтрата (фугата).

В заключение отметим, что при использовании флокулянта следует проследить и оценивать все стадии обработки воды и стока: отстаивание

(качество осветлённой воды), количество и качество получаемого при этом осадка, возможность его кондиционирования и обезвоживания и, наконец, условия его утилизации. Хорошо известны случаи, когда выигрыш на одной стадии (например, отстаивания) не оправдывает в целом издержки на флокулирование.

5. Использование флокулянтов в процессах водоподготовки, обработки сточных вод и осадков

5.1 Получение питьевой воды

В практике эксплуатации коммунальных и промышленных систем водного хозяйства флокулянты нашли широкое применение в процессах водоподготовки и, прежде всего, получения питьевой воды. Вероятно, это (по сортаменту и количеству) одно из основных направлений использования флокулянтов. Отметим, что в основном флокулянты используются вместе с коагулянтами, но имеется некоторое количество технологий водоочистки с использованием только флокулянтов (одного или нескольких). Прогнозировать использование флокулянтов для этих целей пока трудно, поскольку качество исходной воды во всех регионах разное. Действительно, природная вода является сложной коллоидной системой, содержащей органические и неорганические вещества, а также тонкодиспергированные компоненты. Кроме того, качество природных вод может меняться в зависимости от времени года, химического и дисперсионного состава. Поэтому при производственных испытаниях необходимо учитывать качество исходной воды и индивидуальные особенности водоочистных станций.

Обычно на натурной воде в лабораторных и полупроизводственных условиях отрабатывается и вся технология водоподготовки, которая включает и главную составляющую реагентной обработки – коагулирование и флокулирование. Затем результаты исследований внедряются в практику, и мы получаем бесценный производственный опыт, наиболее интересные примеры, которого и представлены ниже.

Обычно на отечественных станциях водоподготовки питьевой воды чаще всего используют в качестве флокулянтов ПАА и АК совместно с алюминиевыми коагулянтами – сульфатом алюминия (СА) и оксихлоридом алюминия (ОХА), причём АК используют в летний период (особенно, при цветении воды). Однако в последние пятнадцать лет положение изменилось. Так, на наших ведущих московских водопроводных станциях были проведены широкомасштабные работы по испытанию флокулянтов разных производителей: серий «Феннопол», «Магнафлок», «Сайтек», «Праестол» и др. В результате получена высокая технологическая эффективность катионных флокулянтов на основе

полиакриламида. Они являются наиболее универсальными реагентами для очистки и волжской, и москворецкой воды во все сезоны года. Применяемые дозы флокулянтов не превышают 0,1-0,15 мг/дм³.

В обзоре В. Ф. Куренкова приведена технология очистки воды р. Дон на водопроводной станции г. Новочеркасска, которая предусматривает применение бинарных реагентов - высокомолекулярного флокулянта Феннопола А-321 с коагулянтами - гидроксохлоридом алюминия (ГОХА) и СА. В широком интервале концентраций ГОХА обеспечивает более полное осветление воды и его оптимальная доза меньше, чем СА. Добавки Феннопола (доза 0,15-0,2 мг/дм³) эффективно осветляли воду при температуре 2⁰С и снижали дозу коагулянта до 2-4 мг/дм³. Аэрирование воды на стадии её смешения с реагентами ускоряло процесс десорбции углекислоты, образующейся вследствие гидролиза коагулянта, и увеличивало завершённость гидролиза. Удаление углекислого газа из сферы реакции гидролиза способствовало образованию плотных хлопьев, быстрому их осаждению и осветлению воды.

На Рублевской водопроводной станции «Мосводоканал» (москворецкий источник) испытана пилотная установка компании «Дегремон» для очистки воды с применением бинарных реагентов – коагулянтов СА и оксихлорида алюминия (ОХА) с анионным флокулянтом ASP25 (сополимер акриламида (АА) с акрилатом натрия (Na-AK) с содержанием ионогенных звеньев $\alpha = 5$ мол%). Испытания проводились в течение всех сезонных изменений качества исходной воды. СА оказался более эффективным в период теплой исходной воды, а в зимний период более эффективным являлся ОХА. Совместное использование коагулянтов и флокулянта эффективно снижало основные характеристики загрязненности воды после отстаивания: мутность – на 80-85%, цветность – на 50-60%, перманганатную окисляемость – на 40-50%, содержание железа – на 90%, аммония – до 0,1 мг/дм³ и содержание фитопланктона – на 97-98% (даже в период бурного цветения воды).

Показано влияние интервала между моментом введения СА и анионного флокулянта Магнафлок LT27 на очистку Днепровской воды. При малой дозе флокулянта (0,02 мг/дм³) и дозе коагулянта 5 мг/дм³ интервал времени 30-120 с между дозировкой реагентов не влиял на цветность воды, а при большой дозе флокулянта (0,30 мг/дм³) и той же дозе коагулянта с увеличением интервала времени между дозировками реагентов цветность воды снижалась. Увеличение интервала до момента ввода флокулянта способствовало более полной сорбции гумусовых веществ частицами гидроксида алюминия и последующей сорбции флокулянта.

Были проведены опытно-промышленные испытания бинарных реагентов - ПАА (образец Б), ГПАА (образцы В и Г) и анионного Праестола 2515 (образец 3) в сочетании с СА по очистке воды р. Волги на

водопроводной станции КУП «Водоканал» г. Казани в осенне-зимний периоды. Применение Праестола 2515 в осенний период года (температура воды 13⁰С, цветность 50-52 град, мутность 4,2-5,1 мг/дм³, общая щелочность 1,84-2,00 мг-экв/дм³) обеспечивало очистку воды до требуемых норм.

В зимний период года (температура воды 0,2⁰С, цветность 52-53 град, мутность 2,0-3,5 мг/дм³, общая щелочность 1,99-2,10 мг-экв/дм³) ПАА не обеспечивал требуемого качества водоочистки, а при применении ГПАА и Праестола 2515 образовывались более крупные и хорошо оседающие хлопья, что улучшало процесс фильтрования, снижало мутность воды и содержание в ней алюминия, остальные показатели очищенной воды также отвечали нормативным требованиям. Это достигалось при меньших (в 7-13 раз) дозах более высокомолекулярного Праестола 2515 по сравнению с ГПАА.

Сопоставление качества очистки воды р. Волги неионным Праестолом 2500 (ПР) и его частично гидролизованым производным (ГПР) проведено на водопроводной станции ОАО «Казаньоргсинтез» в летний период. Технологическая схема водоочистки состояла из двух линий с одинаковым составом очистных сооружений (камеры хлопьеобразования, горизонтальные отстойники и кварцевые фильтры) с производительностью 1700 м³/ч. В одну из линий подавали ПР, а в другую – ГПР и определяли в каждой линии основные показатели очищенной воды.

Очистка воды с применением ПР и ГПР обеспечивает качество питьевой воды согласно требований нормативов. При этом качественная водоочистка обеспечивалась малыми дозами Праестола 2500. При замене ПР на ГПР мутность воды снижалась на 18%, а содержание в ней Al^{+3} – на 26%. При этом достигнуты улучшение качества водоочистки и снижение эксплуатационных затрат.

Особо подчеркнём, что применение для водообработки практически на всех отечественных водопроводных станциях СА выявило ряд недостатков, таких как малая эффективность при низкой температуре воды, большие дозировки реагента и опасность превышения в питьевой воде ПДК по алюминию и железу, о чём мы уже частично упоминали.

Поэтому заслуживает внимания поиск для водоочистки новых эффективных реагентов. Поскольку коллоидные примеси в природных и сточных водах, а также частицы большинства суспензий заряжены отрицательно, то для их очистки целесообразно применение катионных флокулянтов.

Продолжим интересные примеры. На водоочистной станции г. Кемерово проанализированы причины повышения содержания остаточного алюминия в питьевой воде, и для снижения этого показателя предложена замена реагентов СА на гидроксосульфат алюминия (ГСА) и

аммиачного ПАА на низкомолекулярный катионный флокулянт ВПК-402. При применении ГСА и ВПК-402 обеспечивалась лучшая работа отстойника, и качество фильтрованной воды соответствовало требованиям нормативов по мутности. Содержание остаточного алюминия не превышало $0,1 \text{ мг/дм}^3$, тогда как при использовании СА с аммиачным ПАА его величина равнялась $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Приведены интересные, но неоднозначные результаты очистки воды р. Дон на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону с использованием катионного флокулянта ВПК-402, который применяли как единственный реагент с марта 1994 г. При введении флокулянта в камеры хлопьеобразования осветление воды в отстойниках было слабым, а мутность очищенной воды намного превышала нормы качества питьевой воды. Поэтому флокулянт стали вводить во всасывающие линии насосов на промежуточной насосной станции подкачки, расположенной в 3 км от очистных сооружений. При этом взаимодействие флокулянта с коллоидными загрязнениями в воде проходило уже в трубах и повышало мутность очищаемой воды по сравнению с речной водой, что способствовало последующему эффективному осветлению воды в отстойниках.

Флокулянт ВПК-402 по сравнению с коагулянтом СА обеспечивал более глубокий и устойчивый в течение всего года эффект осветления воды в отстойниках и фильтрах. Дозирование флокулянта ВПК-402 в воду без разбавления позволило упростить и удешевить конструкцию реагентного хозяйства и его эксплуатацию.

Замена коагулянта СА на флокулянт ВПК-402 снизила содержание в очищенной воде остаточного алюминия, а остальные показатели очищенной воды изменялись одинаково. По сравнению с СА при использовании флокулянта ВПК-402 требуемый эффект очистки воды обеспечивался меньшими на порядок дозами.

Испытания катионного флокулянта ВПК-402 на водозаборе г. Новосибирска, проведенные в осенний паводок, показали его высокую эффективность при низкой температуре воды.

Описано влияние флокулянтов – анионного Магнафлока LT27 и катионного Магнифлока L1 573C совместно с коагулянтом СА – на цветность и мутность очистки воды р. Днепр в условиях Днепровской водопроводной станции г. Киева. Опыты проведены по методике пробного контактного коагулирования – флокулирования. При дозе СА 5 мг/дм^3 повышение степени осветления и обесцвечивания воды обеспечивалось лишь небольшими дозами ($0,01\text{--}0,05 \text{ мг/дм}^3$) Магнафлока LT27, а превышение этих доз увеличивало цветность очищенной воды. Магнифлок LT 573C в малых дозах повышал цветность воды и только при больших дозах – $0,5\text{--}1,25 \text{ мг/дм}^3$ (при дозе коагулянта $2,5\text{--}5,0 \text{ мг/дм}^3$) – снижал мутность и цветность очищенной воды. Предварительное озонирование и

хлорирование воды не повышали эффективность водоочистки.

Оценено качество очистки воды из поверхностных источников в питьевой водоподготовке при совместном использовании СА и различных флокулянтов - катионных Праестолов 611 и 650 (сополимеры АА с N-акриламидопропилN,N,N-триметиламмонийхлоридом), анионных Праестолов 2530 и 2540, ПАА производства г. Ленинск-Кузнецкий, неионного ПАА АО «Бератон» (г. Березники), неионного ПАА Н-600 производства завода им. С.М. Кирова (г. Пермь) и композиционного коагулянта-флокулянта КФ-91 производства КПП г. Волжский. Отмечено наиболее эффективное снижение остаточного алюминия и фитопланктона в воде, а также увеличение скорости седиментации при использовании Праестола 650 в весенний и летний периоды года и Праестола 2515 в зимних условиях (оптимальные дозы флокулянтов составляли 0,05 – 0,2 мг/дм³).

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний бинарных реагентов – СА и ОХА («БОПАК-Е») с Праестолом 650 и ПАА Н-600 при водоочистке на водопроводной станции г. Екатеринбурга.

Обработка воды Праестолом 650 по сравнению с ПАА Н-600 позволила в 2,5-3 раза снизить расход флокулянта и получить очищенную воду, качество которой соответствует нормативным показателям. Сочетание при водоочистке Праестола 650 с СА или ОХА обеспечило более высокую очистку воды по цветности, ХПК, окисляемости, содержанию железа, гуминовых и фульвокислот. Содержание остаточного алюминия снижено до минимального предела обнаружения в воде, доза коагулянта снижена на 10-15 % и увеличена производительность очистных сооружений за счет более высокой степени очистки воды.

Для очистки камской воды (производительность станции – 168 тыс. м³/сут) в качестве коагулянта применяются раствор «АКВА-АУРАТ™30» (рабочий раствор 3% концентрации по Al₂O₃) и флокулянт Престол 2530. Доза коагулянта в паводковый период 4-6 мг/дм³, в остальное время – 0,01-0,015 мг/дм³. Полученная вода отвечает нормативным требованиям.

Важной проблемой при водоочистке является обесцвечивание цветных поверхностных вод Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера с цветностью до 200 – 300 град, и мутностью, не превышающей 25 мг/дм³. Такие воды наиболее трудно поддаются очистке до нормативных показателей. Из двух главных представителей гумусовых веществ – гуминовых и фульвокислот – наиболее растворимы фульвокислоты. Для них характерны высокая степень окисляемости и существенно меньшая молекулярная масса (М) соединений и их ассоциатов. Благодаря высокой растворимости фульвокислоты составляют основную часть растворенных органических веществ в поверхностных водах. Предложено, например, проводить обесцвечивание природной воды (цветность 98 град, мутность

0,9-1,2 мг/дм³, щелочность 0,98 мг-экв/дм³) добавлением бинарных реагентов – СА и ГОХА с ПАА. Показано, что без предварительного хлорирования снижение цветности начинается при использовании ГОХА и СА в дозах 6 и 12 мг/дм³ соответственно (при дозе ПАА 0,5 мг/дм³), а при дозах соответственно 17 и 20 мг/дм³ и неизменной дозе флокулянта очистка воды достигает нормативных показателей.

В Ростовском государственном строительном университете (В. А. Власов, Е. В. Вильсон, А. В. Бутко и др.) разработана технология получения нового реагента - алюмосиликатного флокулянта и определена технологическая целесообразность его использования совместно с алюмосодержащими коагулянтами при очистке природных и сточных вод.

Флокулянт представляет собой порошкообразную смесь двух компонентов, расфасованную в упаковочную тару. В приготовлении смеси используются недорогие, широко распространенные реагенты. Процесс получения смеси неэнергоемкий и не требует сложного, дорогостоящего технологического оборудования. Исследования по определению оптимальных условий совместного использования флокулянта и коагулянта проводились на Центральных очистных сооружениях г. Ростова-на-Дону, на природных водах поверхностного водоисточника р. Дона.

В ходе проведения экспериментов установлено, что порядок ввода реагентов и соотношение их доз зависят от вида коагулянта и от мутности исходной воды:

- при использовании в качестве коагулянта сульфата алюминия совместно с алюмосиликатным флокулянтом нормативное осветление воды достигается при следующем порядке ввода реагентов: флокулянт + сульфат алюминия (мутность природной воды менее 20 мг/дм³) при соотношении доз $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9$; сульфат алюминия + флокулянт (мутность природной воды более 20 мг/дм³) при соотношении доз $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,335$;

- при использовании в качестве коагулянта оксихлорида алюминия совместно с алюмосиликатным флокулянтом нормативное осветление воды достигается при порядке ввода реагентов: флокулянт + оксихлорид алюминия (независимо от мутности) при соотношении доз $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,976$;

- при использовании алюмосиликатного флокулянта совместно с оксихлоридом алюминия в летний период времени удалось эффективно извлекать фито- и зоопланктон, снизить его концентрации на 75%.

Остановимся еще на одном виде флокулянтов, у которых, несомненно, большое будущее – **бактерицидных полиэлектролитах**.

О. Ю. Кузнецовым и Н. И. Данилиной разработан доступный и экологически безопасный способ получения бактерицидного полиэлектролита – полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), который пред-

ставляет собой хорошо растворимый в воде синтетический органический полимер. Он не летучий, не придает воде запаха и окраски, в водной среде одновременно проявляет свойства антисептического средства и флокулянта.

Полное обеззараживание воды по *E. Coli* (исходная концентрация до 10^8 кл/дм³) и его бактериофагу Т (исходная концентрация до 10^5 БОЕ/мл) достигается в течение 1 ч после введения 1 мг ПГМГ в 1 дм³ обрабатываемой воды. В этих условиях не меняются органолептические показатели качества воды и обеспечивается надежная степень обеззараживания как в случае ее бактериального, так и вирусного заражения. Для предупреждения развития бактериального и водорослевого биологического обрастания теплообменных аппаратов и трубопроводов концентрацию полимера в водной среде достаточно поддерживать на уровне 0,5-0,9 мг/дм³.

ПГМГ проявляет в водной среде свойства высокостабильных химических веществ и обладает пролонгированным бактерицидным действием. После 20 суток наблюдения препарат обнаруживался в воде практически в первоначально заданных концентрациях. Причем, повторный очаг заражения (в пределах первоначальных величин микробной нагрузки), внесенный в однократно обеззараженную полимером воду, исчезал в течение 1 ч без каких-либо добавок реагента.

Флокулирующие свойства ПГМГ наиболее эффективно проявляются на стадии фильтрования воды через гранулированную загрузку (песок, антрацит). В качестве флокулянта полимер можно использовать как самостоятельно, так и в сочетании с коагулянтом. Оптимальная доза ПГМГ в качестве флокулянта на стадии фильтрования зависит от процесса очистки воды и составляет 0,5-1 мг/дм³. Помимо интенсификации удаления взвешенных и органических веществ, ПГМГ позволяет снижать в фильтрованной воде концентрацию остаточного алюминия (на 30-50%), а также способствует удалению таких загрязнений, как железо (до 80%) и тяжелые металлы (на 25-95% в зависимости от вида иона).

В практике используют гидрохлорид и фосфат ПГМГ (биопаг и фосфопаг), которые являются флокулирующими и дезинфицирующими средствами с комплексным неокисляющим действием.

Выше мы останавливались на сильном катионном полиэлектролите - полиэтиленимине (ПЭИ), обладающим уникально высокой концентрацией основного азота (32,5%) и превосходящим по эффективности традиционные флокулянты: он десятикратно ускоряет флокуляцию, например, каолиновой суспензии при содержании всего 0,004% в расчете на твердую фазу.

Удачным сочетанием высокой катионности с биоцидной активностью являются разработанные в Институте эколого-технологических проблем (ИЭТП) блок-сополимеры ПЭИ с ПГМГ. Соплимеры ПЭИ-ПГМГ облада-

ют высокой биоцидностью, уникальной катионностью и комплексообразующей способностью к солям металлов.

Отметим, что для более правильного использования флокулянтов необходимо постоянно повышать эффективность работы контура управления их дозирования.

Все приведенные примеры свидетельствуют, что технологию получения питьевой воды необходимо тщательно отрабатывать в каждом конкретном случае.

Пожалуй, стоит обратить внимание на замечания Л. И. Воеводина и Е. В. Беленко о недостатках используемых у нас флокулянтов и коагулянтов (табл. 5).

Таблица 5

**Факторы, ограничивающие применение реагентов для
водоподготовки**

Название реагента	Технологические недостатки
1	2
Сополимеры полиакриламида, частично гидролизированный полиакриламид	1) высокая 3 группа опасности – токсичное вещество; 2) энергоемкое приготовление рабочих растворов; 3) не пригоден для очистки питьевых вод; 4) высокая цена - 5-7 у.е. /кг
Низкомолекулярные катионные полиакриловые продукты	1) высокая 3 группа опасности - токсичное вещество; 2) применение катионных полимеров ограничено конструктивными особенностями очистных сооружений: при отсутствии на очистных сооружениях высокоскоростных centrifуг их применение невозможно; 3) энергоемкое приготовление рабочих растворов; 4) не пригоден для очистки питьевых вод; 5) высокая цена – 5 – 6 у.е./кг
Низкомолекулярный жидкий коагулянт на основе оксихлорида алюминия с содержанием основного вещества 17 %	1) высокая 3 группа опасности – токсичное вещество; 2) ограничение по применению в зависимости от pH воды: продукт не работает в тех случаях, когда pH не соответствует параметрам 7-8,5; 3) необходимость ввода дополнительных реагентов для повышения или понижения pH воды (либо щелочи, либо кислоты)

1	2
Сернокислородное железо Низкомолекулярный порошкообразный коагулянт с содержанием основного вещества 15-40%	1) высокая 3 группа опасности – токсичное вещество; 2) требуется дополнительное оборудование для приготовления рабочих растворов; 3) требует специальных условий хранения; 4) ограничение по применению в зависимости от рН воды: продукт не работает в тех случаях, когда рН не соответствует параметрам 7-8,5; 5) при очистке питьевых вод в воде остается повышенная доза железа
Анионоактивные коагулянты	1) требует специальных условий хранения; 2) ограничение по применению в зависимости от рН воды: продукт не работает в тех случаях, когда рН стоков не соответствует параметрам 7- 8,5; 3) срок годности 6 мес.
Полидиметилдиаллилалламмоний- хлорид (Россия) Высокомолекулярный порошкообразный коагулянт с содержанием основного вещества 50%	1) очень токсичное вещество - 2 группа опасности; 2) требует специальных условий хранения; 3) не пригоден для очистки питьевых вод; 4) требуется дополнительное оборудование для приготовления рабочих растворов; 5) ограничение по применению в зависимости от рН воды: продукт не работает в тех случаях, когда рН воды не соответствует параметрам 6-8,5; 6) срок годности 6 мес.
Алюминий гидроксид хлорид Коагулянт порошкообразный	1) токсичное вещество - 3 группа опасности; 2) требуется специальное хранение; 3) требуется дополнительное оборудование для приготовления рабочих растворов
Технический полиакриламид с сульфатом алюминия	1) токсичное вещество - 3 группа опасности; 2) требуется специальное хранение; 3) применение ограничено (работает только при рН воды 7-8)

В дальнейшем эти факты следует учитывать и делать из них необходимые выводы.

6. Обработка сточных вод

В этой главе мы должны были бы разобрать использование флокулянтов при обработке производственных, коммунальных и поверхностных сточных вод. Однако в двух последних случаях практика настолько мала, что придётся обсуждать только отдельные примеры; широкое использование – это дело будущего. Поэтому мы более подробно

остановимся на флокуляционной обработке производственных сточных вод, взяв наиболее интересные примеры из практики. Начало было положено в 1959 г. на Верх-Исетском металлургическом заводе (тогда г. Свердловск) применением ПАА для интенсификации процесса отстаивания нейтрализованных известью кислых железосодержащих промывных вод (ПВ) травильных отделений (Н. Ф. Сериков, Г. Д. Пашевский, В. И. Аксёнов).

Наибольшее влияние на осветление нейтрализованной ПВ оказывает содержание в ней железа (рис. 2). Ввиду плохой воспроизводимости опытов для изучения зависимости скорости осаждения от концентрации железа в воде проводилось большое количество экспериментов. Были обработаны выборки из 519 экспериментов. Связь между X и Y выражается эмпирической формулой: $Y = 1/1,1 + 8,8X$, где Y – скорость осаждения гидроксидов железа, мм/с; X – концентрация железа, г/дм³.

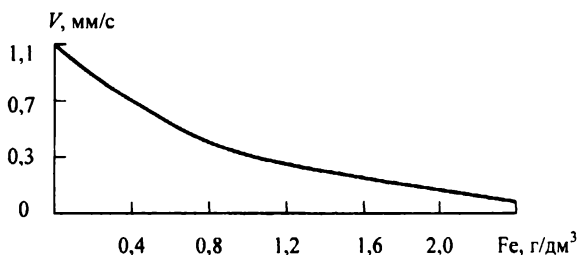


Рис. 2. Влияние концентрации Fe^{2+} на скорость осаждения взвеси в нейтрализованной ПВ с добавкой 15 мг/дм³ ПАА

Было изучено введение добавок с целью увеличения скорости осаждения и получения осадка, который лучше поддается механическому обезвоживанию. Были опробованы добавки некоторых неорганических веществ: отсепарированного пылевидного электропечного шлака, сухой молотой извести ("пыленки"), "оборотного" осадка, молотых мартеновского шлака и доломита, каменноугольной золы мелких фракций.

Однако лучшие результаты были получены при использовании гидролизованного полиакриламида (ПАА). Введение его в систему не меняет характера зависимости скорости осаждения от различных факторов.

Результаты статистической обработки влияния концентрации железа на скорость осаждения в присутствии ПАА приведены на рис. 3. Эмпирическая формула для случая с ПАА: $Y = 1/0,47 + 2,3 X$.

Кривая $a - a_1$ показывает оптимальное количество добавляемого ПАА для воды с различным содержанием железа. Исходя из полученных данных,

можно констатировать, что использование ПАА увеличивает скорость осаждения в 2-4 раза, практически не изменяя объем осадка. Отметим, что выпускаемый в то время ПАА (известковый) был невысокого качества.

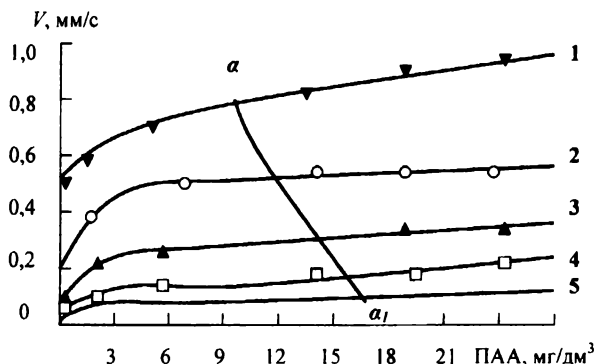


Рис. 3. Влияние количества ПАА, добавляемого в нейтрализованную промывную воду, на скорость осаждения в зависимости от содержания в ней железа, г/дм³: 1 – 0,3; 2 – 0,6; 3 – 1,0; 4 – 1,3; 5 – 2,0

Примером интенсификации и стабилизации работы существующих очистных сооружений механической очистки является промышленный опыт использования флокулянта ВПК-402 на картонно-рубероидном заводе. В состав очистных сооружений производительностью 190 м³/ч входят насосная станция, 2 вихревых смесителя, 2 вертикальных отстойника, осадкоуплотнитель, 2 центрифуги и контейнер для сбора осадка. Эффект осветления сточных вод на существующих очистных сооружениях, работающих в безреагентном режиме, составлял 30-50%. Низкий эффект осветления воды обусловлен большими колебаниями расхода сточной воды (от 215 до 640 м³/ч) и содержания загрязнений. Концентрация взвешенных веществ колебалась от 370 до 2300 мг/дм³, нефтепродуктов – от 9 до 25 мг/дм³. При использовании флокулянта ВПК-402 в дозах 7,5-11 мг/дм³, который подавался перед смесителями, содержание взвешенных веществ снижалось с 480-580 до 79-82 мг/дм³ (83-86%), нефтепродуктов – до 1 мг/дм³ при скорости восходящего потока в отстойнике 0,3 мм/с. При уменьшении дозы флокулянта в 2 раза и при увеличении скорости восходящего потока в отстойнике до 0,7 мм/с эффект очистки уменьшается и составляет 59-70%.

Флокулянты эффективны для интенсификации механической очистки сточных вод мясокомбинатов. Эффективность очистки по существующей

схеме невелика и не превышает 55% по ХПК, 75% по эфироиствлекаемым и 80% по взвешенным веществам.

При использовании флокулянта Флокатор 200 и введении его перед жироиловителем и флотатором, работающим в режиме пневматической флотации с подачей воздуха через пористый полимерный материал, содержание эфироиствлекаемых веществ в очищенной воде составляло 20-35 мг/дм³, взвешенных веществ 30-50 мг/дм³, величина ХПК уменьшалась до 500-800 мг/дм³. Смешение реагента со сточной водой осуществлялось в ершовых гидравлических смесителях. При этом суммарная доза Флокатора 200 составляла 25-30 мг/дм³. Флокулянт подавался одновременно перед жироиловителем (50% от оптимальной дозы) и перед флотационной камерой.

При очистке оборотных целлюлозосодержащих вод отстаиванием на Киевском картонно-бумажном комбинате при использовании флокулянта Флокатор 100 с характеристической вязкостью 2,8 дЛ/г в дозе 4-5 мг/дм³ получен эффект очистки 94-97,5%. В состав очистных сооружений производительностью 1200 м³/ч входят: реагентное хозяйство, насосы и 4 радиальных отстойника. Раствор флокулянта с концентрацией 0,1% подавали во всасывающую линию насоса, подающего воду на очистку. Содержание взвешенных веществ снижалось с 1140-1770 до 30-97 мг/дм³. Такой же эффект очистки получается при использовании сернокислого алюминия в количестве 200 мг/дм³ и полиакриламида в дозе 2 мг/дм³. Применение флокулянта для очистки оборотных вод позволило без дополнительных капитальных затрат снизить расход реагентов в 40-50 раз, уменьшить коррозионную активность воды, снизить ее колесодержание.

Интересным примером использования флокулянтов для флотационной очистки балластных сточных вод является разработанная фирмой Lurgy схема, которая включает импеллерную флотацию, фильтрацию на напорных фильтрах с многослойной загрузкой и подачей катионного флокулянта перед флотатором, а коагулянта с анионным флокулянтом перед фильтрами. Такая технология обеспечивает снижение содержания нефтепродуктов с 20 до 2 мг/дм³. В процессе промышленных исследований была изучена сравнительная эффективность катионных флокулянтов Флокатор 200 и Nalco 4757. Флокулянты дозировали перед смесителем в дозах 1-2 мг/дм³. В смесителе вода перемешивалась в течение 4 мин при среднем градиенте скорости 250 с⁻¹, в импеллерном флотаторе очистка воды осуществлялась в течение 4 мин. Дозы коагулянта - сернокислого алюминия и анионного флокулянта составляли 10 и 0,2 мг/дм³. Флокулянт Флокатор 200 обеспечивает, также как и импортный флокулянт, эффект очистки от нефтепродуктов 55-80% при исходной концентрации 6-40 мг/дм³. После фильтров содержание нефтепродуктов в стоках снижается до 1-3 мг/дм³.

Описаны исследования по интенсификации технологии физико-

химической очистки сточных вод красильного цеха обойной фабрики и обезвоживания образующегося осадка. Работы проводились на сточных водах, поступающих периодически от краскоцеха глубокого способа печати обоев и от грунтовальных и обойнопечатных машин цеха высокого способа печати. При этом изучалась эффективность использования анионных и неионных флокулянтов – ПАА, 11150, А 930 – для очистки сточных вод обойной фабрики. Было показано, что гранулированный анионный флокулянт А930 обладает наибольшей флокулирующей способностью. В сравнении с порошкообразным ПАА он обладает рядом преимуществ:

- 100% содержание основного вещества;
- хорошая растворимость;
- высокая эффективность для уменьшения цветности стоков;
- постоянство оптимальной дозы при изменении состава воды.

В ходе исследований было установлено, что доза сернокислого алюминия меняется в зависимости от загрязненности стоков от 150 мг/дм³ до 400 мг/дм³ при ХПК исходной воды 1460-4800 мг/дм³. Доза флокулянта А930 не меняется и составляет 2,5 мг/дм³. При этом для повышения эффективности процесса осветления стоков необходимо поддерживать рН обрабатываемой воды в пределах 7,5-8,0.

При соблюдении оптимальных параметров флокуляции обрабатываемой воды продолжительность отстаивания сточных вод сокращается до 2-3 ч. Концентрация взвешенных веществ после отстаивания снижается до 5-42 мг/дм³ при исходной концентрации 150-2038 мг/дм³, ХПК – до 244-415 мг/дм³ при исходной концентрации 1464-4880 мг/дм³, что значительно ниже требуемых норм для сбросов в городскую канализацию.

Обработка сточных вод дубильных операций кожевенного производства с применением флокулянта Феннопола А-321 (сополимер АА с Na-AK с $\alpha = 6$ мол %) с кальцинированной содой позволяла интенсифицировать процесс разделения суспензии гидроксида хрома. Введение флокулянта и подогрев смеси до 80°C сокращали время осаждения в 4 раза, уменьшали объём образующегося осадка в 2-2,5 раза и приводили к содержанию в сливной воде концентрации Cr^{3+} не более 10 мг/дм³.

Порошковые высокомолекулярные анионные или неионные флокулянты А 930, А 1510, Н 150 могут использоваться как самостоятельно, так и вместо полиакриламида в сочетании с коагулянтом – сернокислым алюминием (СА) при очистке сточных вод фарфоровых заводов. В табл. 6 представлены результаты промышленных испытаний флокулянта А930 при его применении вместо ПАА на очистных сооружениях фарфорового завода. Очистка воды осуществлялась по схеме: усреднение сточных вод, смешение с реагентами в вихревом смесителе, отстаивание в осветлителях со слоем взвешенного осадка и доочистка на

кварцевых фильтрах. Расход сточной воды составлял 30-80 м³/ч, время пребывания в смесителе 1 мин, средний градиент скорости перемешивания 80 с⁻¹, продолжительность осветления 30 мин. Флокулянты дозировались в виде 0,05-0,1% растворов в количестве 0,5-4 мг/дм³, коагулянт – в виде 5-10% растворов в количестве 20-150 мг/дм³. Дозы реагентов варьировались путем изменения расхода или концентрации их рабочих растворов. Как следует из представленных данных, при использовании флокулянта А930 совместно с коагулянтом сокращается расход коагулянта в три раза, доза флокулянта – в два раза, остаточное содержание взвешенных веществ после осветлителя – в три раза.

При значительных колебаниях содержания взвешенных веществ в исходной воде от 1000 до 7500 мг/дм³ концентрация взвешенных веществ в очищенной воде колеблется в меньших пределах и составляет после осветлителей 30-320 мг/дм³, а после фильтров – 1-22 мг/дм³. Очищенная вода и образующийся осадок после его обезвоживания на фильтр-прессах возвращаются на повторное использование.

Таблица 6

Эффективность применения различных реагентов для очистки сточных вод фарфорового завода

Реагент	Доза, мг/дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³		
		до очистки	после осветления	после фильтра
ПАА	3,3	4400	190	10
СА+ПАА	60 + 1,8	4270	140	10
СА+А930	22 + 0,7	4470	47	8
А930	1,7	5500	54	7

Пожалуй, наиболее трудный класс сточных вод – нефтесодержащие. Их количество огромно, а состав достаточно разнообразен. Они образуются на всех промышленных предприятиях (от транспорта, поверхностные, технологические и др.) учесть их количество чрезвычайно сложно; отметим, что обычно класс опасности таких стоков и осадков – III – IV. Другой источник нефтесточков – нефтегазодобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность. Думается, что обработка таких стоков в нефтедобывающих странах (в том числе и России) – задача № 1. К сожалению, с годами эта проблема только усложняется, несмотря на огромные средства, которые «крутятся» у нефтяников.

Мы, к сожалению, не сможем привести свою информацию по использованию флокулянтов в обработке нефтесодержащих стоков,

поэтому ограничимся выборкой из работ В. Д. Назарова с сотрудниками, Л. В. Гандуриной с сотрудниками, А. П. Андрейченко и ещё некоторыми публикациями. Этого конечно совершенно недостаточно, но сейчас готовится очередная книга справочных материалов «Водное хозяйство промышленных предприятий» (М.: «Теплотехник»), посвящённая этим проблемам.

По результатам лабораторных и опытно-промышленных исследований сотрудниками НИИ ВОДГЕО разработана технология глубокой очистки нефтесодержащих вод (рис. 4).

Она сочетает механическую и флотофлокуляционную очистку с глубокой доочисткой сточных вод, что обеспечивает экологическую безопасность очищенных стоков. При ее применении уменьшается количество отходов производства, улучшаются санитарные условия работы персонала очистных сооружений, а в ряде случаев появляется возможность исключить традиционную биологическую очистку, и, следовательно, сократить объем строительства очистных сооружений в 5 раз и объем общестроительных работ.

Стоки подвергаются многостадийной очистке с выделением механических примесей, нефти и растворенных органических соединений. На стадии механической очистки происходит усреднение стока, выделение крупнодисперсных нефтяных частиц и оседание грубодисперсных примесей (песка и др.).

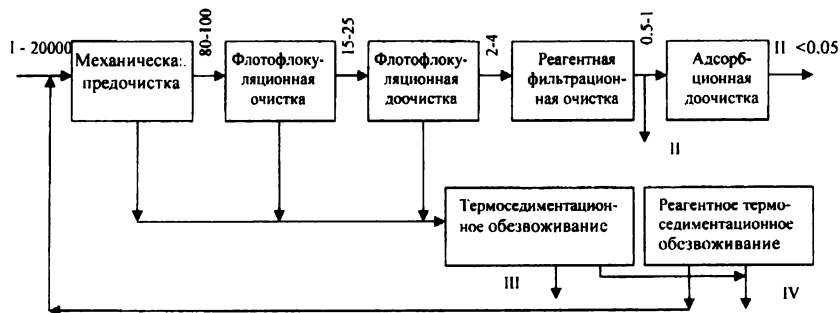


Рис. 4. Блок-схема очистки нефтесодержащих сточных вод: I – сточная вода; II – очищенная вода; III – отстоянная вода; IV – нефтепродукты на утилизацию (цифры на стрелках – содержание нефтепродуктов в мг/дм³)

Основная масса нефтепродуктов удаляется флокуляционной напорной флотацией, мелкодисперсная эмульгированная нефть и органические

примеси – флокуляционной импеллерной флотацией. На стадиях флотационной очистки в качестве реагентов используются высокомолекулярные катионные флокулянты, обладающие повышенной пенообразующей способностью.

Глубокая доочистка от нефтепродуктов, оставшихся после флотационной очистки, и от растворенных органических веществ осуществляется на кварцевых и адсорбционных фильтрах с дополнительной обработкой воды перед фильтрами коагулирующими и флокулирующими реагентами. Очищенную воду в зависимости от степени очистки можно сбрасывать в водоем или направлять на повторное использование.

Уловленные нефтепродукты направляются на обезвоживание и утилизацию по схеме: обработка реагентом, содержащим деэмульгатор и флокулянт, нагревание и отстаивание в разделочных резервуарах. Уловленная нефть возвращается на переработку в основное производство.

Поскольку в стоках содержание низкомолекулярных солей высоко (10-40 г/л), представляет интерес изучение влияния солесодержания обрабатываемой воды на флокулирующие и вязкостные свойства флокулянтов в зависимости от их природы, молекулярной массы и заряда.

Полученные результаты могут использоваться при определении критериев оценки флокулирующей активности флокулянтов, что значительно облегчает их выбор для конкретного вида нефтесодержащих сточных вод.

В качестве флокулянтов применялись катионные, как отечественные ВПК-402, АК-617, Флокатор-109, 100, 200, так и близкие по свойствам к ним импортные серии Nalco.

Исследования проводились применительно к нефтесодержащей воде (натурной и модельной) с концентрацией нефтепродуктов 18-150 мг/дм³ и солесодержанием 12-40 г/дм³. Модельную воду получали введением в соленую воду при интенсивном перемешивании предварительно приготовленной смеси нефти и каолина в соотношении 1:2 и дополнительном их перемешивании в течение 30 мин.

Величины характеристических вязкостей всех изученных флокулянтов определяющих их молекулярную массу, представлены в табл. 7.

Полученные данные показали, что отечественные флокулянты характеризуются широким диапазоном изменения молекулярных масс. Так, характеристическая вязкость флокулянта ВПК-402 соответствует 0,34 дл/г, Флокатора -100 – 2,5 дл/г.

Характеристические вязкости импортных флокулянтов изменяются в пределах 0,05-1,9 дл/г.

Результаты измерения заряда макромолекул флокулянтов в их водных растворах показали, что наиболее сильноосновными флокулянтами являются Флокатор-109, Nalco 7135, 7148, 7195. Все другие отечественные флокулянты и импортный 8190 имеют заряд 50-79 мВ.

Таблица 7

Характеристика флокулянтов

Фирма, флокулянт	Товарный вид флокулянта	Характеристическая вязкость флокулянта в 1N растворе KCl, дл/г	Заряд макромолекулы флокулянта, мВ
Nalco-Nalcolyte			
7135	Жидкость 52%	0,05	+118
8190	Жидкость 23%	0,05	+79
4757	Жидкость 38%	1,9	+25
Nalco-Optimer			
7148	Латекс 47%	1,75	+147
7195	Латекс 39%	1,0	+147
ПО «Флокатор»			
Флокатор-200	Гель 25%	0,8	+59
Флокатор-109	Гель 25%	1,1	+118
Флокатор-100Э	Гель 25%	1,5	+79
Флокатор-100	Гель 25%	2,5	—
Стерлитамакское			
ПО «Каустик»	Вязкая жидкость, 25%	0,34	+50
ВПК-402			
Саратовское			
НИИ "Химполимер"			
АК-617	Белые гранулы	2,1	+79

Приведенная вязкость раствора флокулянта с тем же солесодержанием, что и очищаемая сточная вода, является одним из критериев выбора наиболее эффективного флокулянта. При этом флокулирующая активность катионных флокулянтов определяется только размером макромолекул, т. е. вязкостными свойствами растворов.

Подтверждением этому являются результаты изучения флокулирующей способности катионных флокулянтов в минерализованных нефтесодержащих водах, представленные в табл. 8.

Полученные данные показали, что эффективность извлечения нефтепродуктов из сточных вод повышается с увеличением размеров макромолекулы в растворе и молекулярной массы (характеристической вязкости) флокулянта. С ростом последней от 0,05 до 1,9 дл/г эффективность очистки воды от нефтепродуктов увеличивается с 22 до 89 %, при этом не зависит от природы флокулянта.

Как и ожидалось, взаимосвязь между эффективностью очистки и зарядом флокулянта не наблюдалась вследствие подавления диссоциации ионогенных групп в солевых растворах (табл. 8). Флокулянты Nalco 7135 (заряд +118 мВ) и Nalco 8190 (заряд +79 мВ) обладают одинаковой эффективностью. В то же время флокулянт Nalco 7148 более эффективен.

Таблица 8

**Эффективность применения флокулянтов в зависимости
от заряда макромолекул**

Марка флокулянта	Характеристическая вязкость, дл/г	Приведенная вязкость, дл/г	Заряд макромолекулы флокулянта, мВ	Содержание нефтепродуктов после очистки, мг/дм ³	Эффективность применения флокулянта, %
1	2	3	4	5	6
Nalco					
4757	1,9	2,45	+25	1,4	92,2
7148	1,75	2,15	+147	1,7	90,6
7195	1,0	2,0	+147	2,0	88,9
8190	0,055	0,17	+79	14,0	22,0
7135	0,05	0,1	+118	13,9	23,0
Флокатор-109	1,1	2,0	+118	2,0	88,9
Флокатор-200	0,8	1,24	+59	3,0	82,7
ВПК-402	0,34	0,56	+50	7,6	57,8

чем Nalco 7195, так как при их равных зарядах макроиона (+147 мВ) молекулярная масса первого выше ($\eta = 1,75$ дл/г).

Оптимальная доза флокулянтов, составляющая 1-3 мг/дм³, коррелируется с их молекулярной массой или зарядами, и, вероятно, с физико-химическими характеристиками дисперсной фазы обрабатываемой воды, что уже было показано выше.

С увеличением солесодержания воды эффективность очистки от нефтепродуктов уменьшается (табл. 9). Исходное содержание нефтепродуктов составляло 18 мг/дм³. С увеличением солесодержания размер макромолекул флокулянтов и, следовательно, их флокулирующая способность уменьшаются. Причем, эффективность очистки резко снижается при увеличении солесодержания воды от 30 до 40 г/дм³. В этой области концентраций макромолекулы флокулянта имеют минимальные размеры.

Сравнение эффективности отечественных и импортных флокулянтов показало, что определяющим фактором является не природа флокулянта, а его молекулярная масса. Поэтому наиболее эффективными для очистки таких стоков являются высокомолекулярные флокулянты (характеристическая вязкость более 1 дл/г): Nalco 4757, 7148, 7195; АК-617; Флокатор-109, 200.

В результате были выбраны флокулянты Флокатор - 200 и Nalco 4757, эффективность применения, которых проверялась в лабораторных и

промышленных условиях применительно к стокам нефтеперевалочной базы г. Новороссийска.

Лабораторные исследования показали, что использование Флокатора-200 и Nalco 4757 при дозе 1-3 мг/дм³ обеспечивает эффективность очистки 68-83% и снижение содержания нефтепродуктов с 11-29 до 3-3,5 мг/дм³.

В промышленных условиях очистка воды осуществлялась по следующей схеме: 0,1% раствор катионного флокулянта при дозе 1-3 мг/дм³ вводился в сточную воду в смеситель, где в течение 4 мин вода перемешивалась при среднем градиенте скорости 250 с⁻¹, затем на 4 мин поступала в импеллерный флотатор. Далее проводилась доочистка воды на многослойных фильтрах с предварительной обработкой воды сульфатом алюминия и анионным флокулянтом, дозы которых составляли, соответственно, 10 и 0,2 мг/дм³.

Таблица 9

Влияние солесодержания на эффективность очистки

Марка флокулянта	Концентрация соли в воде, г/дм ³	Оптимальная доза флокулянта, мг/дм ³	Остаточное содержание нефтепродуктов, мг/дм ³	Эффективность очистки, %
АК-617	12	3	1,2	93,3
	30	3	2,2	87,8
	40	3	2,7	85,0
Флокатор-109	12	3	1,6	91,1
	30	3	3,5	88,9
	40	3	3,5	80,6
Nalco 7195	12	3	1,4	92,2
	30	3	2,0	88,9
	40	3	2,9	83,9
Nalco 4757	12	1	1,2	93,3
	30	1	1,4	92,2
	40	1	2,2	87,8

Результаты испытаний показали, что флокулянты Флокатор-200 и Nalco 4757 при дозах 1-2 мг/дм³ исходной концентрации нефтепродуктов в воде 6-150 мг/дм³ обеспечивают одинаковый эффект флотационной очистки (55-80 %).

После фильтрации содержание нефтепродуктов в стоках снижается до 1-3 мг/дм³.

Сотрудниками НИИ ВОДГЕО разработаны комбинированные установки для очистки нефтесодержащих вод производительностью до 100 м³/ч. Трехступенчатая установка содержит: отстойник-коагулятор, фильтр-флотатор, открытый фильтр с активированным углем. На первой

стадии достигается эффективность очистки по нефтепродуктам с 200 до 3-5 мг/дм³, по взвешенным веществам – со 150 до 7 мг/дм³; на второй, соответственно, – до 0,2-0,5 мг/дм³ и 2 мг/дм³; на третьей – до 0,05 и 1 мг/дм³. Общее время обработки стоков, движущихся самотеком, на этой установке – 2,5 ч. Уловленные нефтепродукты утилизируются.

В другой установке нефтесодержащая вода последовательно очищается в четырехкамерном отстойнике, флотаторе, фильтре-флотаторе, сорбционном фильтре.

В следующей установке нефтесодержащая вода последовательно очищается в четырехкамерной флотационной машине и сорбционном фильтре. В сорбционном фильтре вода фильтруется сквозь двухслойную перегородку, состоящую из пенополиуретана и ткани на основе полиакриламида. Для нарушения устойчивости эмульсии в ряде случаев производилось подкисление воды серной кислотой. Результаты лабораторных опытов и промышленных испытаний установки производительностью 50 м³/ч приведены в табл. 10.

Таблица 10

Сравнительные результаты лабораторных и промышленных испытаний рекомендованной комбинированной технологии

Показатели	Результаты лабораторных испытаний при расходе H ₂ SO ₄				Результаты промышленных испытаний при расходе H ₂ SO ₄				
	0	до рН=5,2	0	до рН=5,9	0	0	до рН=6,0	до рН=6,2	0
Содержание нефтепродуктов в исходной воде, мг/дм ³	140	140	42,6	42,6	16,4	71,8	67,1	21,8	7,4
Содержание нефтепродуктов в камерном продукте флотации, мг/дм ³	47,0	2,5	17,4	5,2	3,6	32,6	4,9	1,5	2,3
Содержание нефтепродуктов после фильтрации через пенополиуретан, мг/дм ³	5,2	1,1	2,6	1,0	0,37	14,2	1,25	0,52	0,31
Содержание нефтепродуктов в очищенной воде, мг/дм ³	4,5	0,05	0,25	< 0,05	0,11	5,1	0,08	< 0,05	< 0,05

Другие примеры. По заключению Р.Г. Галеева с соавторами для очистки сточных вод НПЗ наиболее перспективным является катионный флокулянт ВПК-402. Длительные промышленные испытания показали, что при использовании ВПК-402 дозой 3,0-3,5 мг/дм³ эффективность очистки воды от нефтепродукта составляет 91%, от взвешенных веществ – 32%. Остаточное содержание нефтепродуктов составляет 7,5-13,6 мг/дм³, взвешенных веществ – 10-15 мг/дм³.

Описана технология очистки нефтесодержащих сточных вод, которая предусматривает совместное использование флокулянта Феннопола А-321 с СА. Дозировка растворов реагентов производилась перед отстойниками в трубопровод сточной воды (на расстоянии 0,5 м от распределительной камеры) с временем пребывания реагентов 5-6 мин (1-й вариант) и непосредственно в распределительную камеру с временем пребывания реагентов 0,6 мин (2-й вариант). Дозы флокулянта 0,3 мг/дм³ и коагулянта 2,5-9 мг/дм³ обеспечивали удаление нефтепродуктов на 60% (при 1-м варианте) и 42% (при 2-м варианте), снижение ХПК на 80% (при 1-м варианте) и на 30% (при 2-м варианте). Без реагентной очистки эффективность удаления нефтепродуктов в отстойниках составляла 25%, а по ХПК-30%. При вводе реагентов по 1-му варианту на 25% возрастала производительность отстойников по сравнению с проектными данными. Таким образом, более длительный контакт реагентов с нефтесодержащими сточными водами при интенсивном перемешивании способствовал интенсификации процесса флокуляции, а применение в схемах очистки оптимальных конструкций смесителей и хлопьеобразователей повышало эффективность удаления загрязнений в 1,5-3 раза и снижало расход реагентов.

Целью работы Л. В. Гандуриной с сотрудниками явилось изучение эффективности применения катионных органических флокулянтов для очистки нефтесодержащих сточных вод различной природы, отличающихся концентрацией нефтепродуктов, содержанием механических и растворенных веществ. К ним относятся сточные воды нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), нефтеперевалочных баз, поверхностные и промливневые сточные воды.

Была изучена флокулирующая активность наиболее доступных и высокоэффективных порошковых катионных флокулянтов серии АК-636: К-1020, К-580; флокулянтов серии Праестол-650, 851, 852, 853 и флокулянтов Зетаг 7664, 7692 и 7689, отличающихся молекулярной массой и величиной заряда.

Было установлено, что наибольшей флокулирующей активностью для всех типов изученных нефтесодержащих сточных вод обладают сильноосновные катионные высокомолекулярные флокулянты с молекулярной массой не менее 6 млн. Степень очистки воды от нефтепродуктов увеличивается с ростом основности этих флокулянтов. Из

них самыми эффективными оказались сильноосновные флокулянты, водные растворы, которых по данным вискозиметрических измерений характеризуются и высокой кинематической вязкостью.

Оптимальная доза флокулянта зависит от характеристик очищаемой сточной воды. Так, при очистке минерализованных балластных сточных вод с содержанием нефтепродуктов, в 10 раз превышающем их содержание в поверхностном стоке, оптимальные дозы флокулянта Праестол 853 практически одинаковы и составляют 0,25-0,5 мг/дм³. При очистке многокомпонентных сточных вод нефтеперерабатывающего завода с той же концентрацией нефтепродуктов, что и в балластных сточных водах, оптимальная доза флокулянта Праестол 853 значительно выше и составляет 3 мг/дм³.

Параметры флокуляции определяются концентрацией загрязнений в нефтесодержащих сточных водах и молекулярной массой флокулянтов. Так, например, для слабозагрязненных поверхностных и балластных сточных вод с содержанием нефтепродуктов не более 60 мг/дм³ оптимальный эффект очистки с использованием высокомолекулярного Праестола 853 достигается при интенсивном перемешивании в камере флокуляции с градиентом скорости 180 с⁻¹ в течение 5 мин.

Результаты промышленных и пилотных испытаний полностью подтверждают лабораторные данные. При использовании флокулянта Праестол 853 и соблюдении оптимальных условий флокуляции содержание нефтепродуктов в поверхностном стоке после осветления фильтрованием снижается с 0,8-5,0 до 0,3-1,3 мг/дм³, в балластной сточной воде после осветления флотацией – с 20-58 до 5,4-7,6 мг/дм³. При флотационной очистке сточных вод НПЗ с применением флокулянта Праестол 852 содержание нефтепродуктов в очищенной воде составляет 5-12,0 мг/дм³ при исходной концентрации 23 -150 мг/дм³.

Применение катионного флокулянта Праестол при флотационной очистке сточных вод НПЗ позволило полностью отказаться от применения сернокислого алюминия и тем самым исключить коррозию трубопроводов и оборудования. При этом расход реагента сократился с 900 до 14-21 т/год, сброс загрязняющих веществ уменьшился на 485 т/год, в том числе взвешенных веществ – на 77 т/год, нефтепродуктов – на 29 т/год, сульфатов – на 379 т/год.

А. П. Андрейченко проведены исследования по обработке подтоварной воды, получаемой при обработке нефти. Эта вода, помимо эмульгированных нефтепродуктов и взвешенных частиц, содержит химические реагенты, присутствие которых может повлиять на процесс очистки нефтесодержащих сточных вод.

На модели нефтесодержащей сточной воды, содержащей в качестве добавок ингибитор АСПО Корексит SXT 1050, деэмульгаторы СНПХ-4315 и Сепарол WF-41, исследовано влияние химических реагентов на процесс

осветления сточных вод путем отстаивания, а также на их физико-химическую очистку с применением флокулянтов марки Праестол (Дегусса, Евразия). Исследованные химические реагенты представляют собой неионогенные ПАВ на основе блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена.

Эффективность действия флокулянтов оценивалась по изменению мутности модельной сточной воды.

Выявлено, что присутствие химических реагентов в концентрациях 50-200 мг/дм³ способствует снижению седиментационной устойчивости системы, что проявляется в снижении мутности модельной воды на 10-30 %.

Высокий эффект очистки модельной сточной воды, не содержащей химических реагентов, в области рабочих концентраций (0,5-2 мг/дм³) продемонстрировали несколько марок катионных флокулянтов, но наибольший эффект (87%) при наименьшей концентрации (0,25-0,5 мг/дм³) показал низкомолекулярный сильноосновный катионный флокулянт Праестол 644.

Содержание реагентов в модельной сточной воде (100 мг/дм³) понижает эффективность действия катионного флокулянта Праестол 644. Негативное воздействие реагентов увеличивается в ряду Корексит SXT 1050 (70%) < Сепарол WF-41 (58%) < СНПХ-4315 (47%). С другой стороны, эффективность действия высокомолекулярного сильноосновного Праестола 853 немного увеличивается: от 73% для воды, не содержащей реагентов, до 82 % для воды, содержащей 100 мг/дм³ ингибитора АСПО.

Практически такой же эффективностью обладают высокомолекулярные флокулянты: анионный Праестол 2515 и неионогенный Праестол 2500.

Близкой эффективностью (около 68%) обладают флокулянты Праестол (1 мг/дм³) при очистке модельной воды, содержащей смесь реагентов: 33 мг/дм³ деэмульгатора СНПХ-4315; 33 мг/дм³ деэмульгатора Сепарол WF-41, 33 мг/дм³ ингибитора АСПО Корексит. Дополнительно оценена эффективность действия флокулянтов по снижению концентрации нефтепродуктов в модели и величины ХПК. Максимальный эффект очистки по нефтепродуктам, как и в случае очистки модельной сточной воды, содержащей каждый реагент в отдельности, был достигнут при использовании высокомолекулярного катионного флокулянта Праестол 853 (96%) и неионогенного флокулянта 2500 (92%). Максимальный эффект очистки по ХПК показал неионогенный флокулянт Праестол 2500 (88%).

Помимо взвешенных веществ и растворимой органики (ХГЖ, ВПК) катионные электролиты эффективно удаляют из сточных вод нефтепродукты, ПАВ, красители, соли металлов, сульфиды. Разработаны технологические схемы очистки с помощью катионных полиэлектролитов судовых и нефтесодержащих сточных вод. Введение 1,5-2 мг/дм³ биопага совместно с $Al_2(SO_4)_3$ в сточную воду, содержащую 260 мг/дм³

нефтепродуктов и взвешенных веществ, обеспечивает после отстаивания и фильтрования их остаточное содержание на уровне 2-6 мг/дм³. Подобная схема с использованием биопága и оксихлорида алюминия разработана для очистки сточных вод станции мойки автотранспорта. Особую проблему представляет очистка сточных вод кожевенных и меховых производств, а также красильно-отделочных производств текстильной промышленности. Стоки этих производств характеризуются высоким содержанием сульфидов (до 6,5 г/дм³) ПАВ (200-250 мг/дм³) и красителей (до 1,2 г/мг³). Применение биоцидных катионных полиэлектролитов для очистки этих стоков желательно также с точки зрения подавления тионовых бактерий, вызывающих разрушение трубопроводов (образующейся серной кислотой). При использовании биопága в сочетании с оксихлоридом алюминия содержание сульфидов в этих стоках снижается до 2-3 мг/дм³, а при дополнительном использовании анионного флокулянта гипана – до 0,8 мг/дм³. Содержание ПАВ в сточных водах удается снизить до 3-5 мг/дм³, содержание красителей – до 0,2-0,8 мг/дм³ (при использовании минеральных сорбентов, модифицированных ПГМГ). Разработана также технологическая схема очистки сточных вод, содержащих биохимически стойкие пигменты и красители.

Нам пришлось столкнуться с таким "сложным" случаем, когда потребовалось опробовать возможность интенсификации процесса обработки окалиномаслосодержащих стоков флокуляцией. При этом задачи на разных этапах обработки стока и образующегося осадка были разные: вначале необходимо было воздействовать на процесс осаждения взвешенных веществ в радиальных отстойниках, затем – на осадок, поступающий на обезвоживание (на центрифуге типа ОГШ) и, наконец, на доочистку отстаиванием образовавшегося фугата. Нужно подчеркнуть, что взвесь в таком стоке в основном состоит из частиц окалины (заряжено положительно), окруженных плотно сорбированной оболочкой масла (заряжено отрицательно) самого различного размера. Как и во всяком стоке, эта система нестабильна и по составу. Для эксперимента впервые нами был взят весьма широкий спектр флокулянтов, отечественных и наиболее часто применяемых в нашей практике зарубежных. Отечественные: ПАА, ВПК-402, Рекомин-100, Сф-1, Аквапол, ФСТ-407. Зарубежные: Зетаг, Праестол 611, 650, 655, 2500, 2505, 2510, 2515, 2530, 2540, Nalco 4757.

Изучение процесса осветления осуществлялось по общепринятой методике, в цилиндрах. Были взяты различные партии натурного стока одного из трубных предприятий Уральского региона. В исходную сточную воду добавляли 0,25% рабочий раствор флокулянта в количестве 5 - 35 мл на 1 л стока, после чего наблюдали процесс осаждения. Эффективность флокулирования определяли по скорости осаждения, величине (объему) осадочной части, качеству осветленной сточной воды. Лучшие результаты получены при добавлении Праестола 2500 в количестве 5 мл на 1 л стока.

Ниже будут приведены результаты по обработке окалинomasлосодержащих осадков.

Рассмотрено осветление сточных вод текстильного производства (средний размер частиц дисперсной фазы $6 \cdot 10^{-5}$ м) анионным (А) и катионным флокулянтами (К). В качестве флокулянта А применяли сополимер АА с Na-АК, а флокулянта К – сополимер АА с ГХ ДМАЭМА. Увеличение дозы флокулянтов А и К повышало флокулирующий эффект. Отмечено также усиление флокулирующего эффекта с ростом ММ у флокулянта А в результате увеличения среднескватричного размера молекулярных клубков в растворе $(r^2)^{1/2}$, которые повышали способность макромолекул связывать большее число частиц дисперсной фазы посредством мостикообразования. В широкой области содержания ионогенных звеньев в макромолекуле α для флокулянта А ($\alpha = 7-30$ мол %) флокулирующий эффект максимален и не зависит от α . В отличие от флокулянта А применение флокулянта К оказалось нецелесообразным для очистки сточных вод текстильного производства.

Оценена эффективность применения анионных и катионных флокулянтов в сочетании совместно с СА при очистке промывных вод, загрязнённых полимерными наполнителями. Наиболее качественная очистка воды обеспечивалась анионным флокулянтом Флотином (смесь ПАА и полиакриловой кислоты) в сочетании с СА, а использование катионного флокулянта Тимаксола-П (полимер диметилсульфата ДМАЭМА) не позволяло дестабилизировать загрязнения в воде. Однако осаждение взвешенных веществ в контактных осветлителях при очистке промывных вод выявило значительное преимущество катионного флокулянта по сравнению с сульфатным ПАА и Флотином. Эффект очистки промывных вод Тимаксом-П без коагулянта выше, чем Флотином с СА (наблюдается меньшее содержание взвешенных веществ и ионов алюминия). Использование анионного флокулянта без коагулянта не даёт заметного эффекта очистки промывных вод.

Максимальное осветление воды отмечено при использовании Тимаксола-П и при совместном применении ПАА и СА. При этом оптимальная доза ПАА составляла 2-3 мг/дм³ при применении с СА (дозы 30-60 мг/дм³), а Тимаксола-П – 4-5 мг/дм³ (при содержании в промывных водах взвешенных веществ 42-172 мг/дм³, концентрации железа – 0,65 мг/дм³, ионов алюминия – 12 мг/дм³). Очищенная вода при обработке ПАА совместно с коагулянтом, а также Тимаксом-П по всем показателям (кроме Al^{3+} (0,8-7,1 мг/дм³)) соответствовала требованиям нормативов.

Описан пример использования двух разнозаряженных флокулянтов (он далеко не единственный), однако такая технология вызывает определённые производственные трудности.

Анионный Праестол 2540 (доза 6 мг/дм³) в сочетании с СА (доза 60 мг/дм³) повышал скорость осаждения частиц при очистке отходов

флотации в 1,5 раза по сравнению с опытами без коагулянта. Аналогичные результаты достигались и при использовании смеси анионного Праестола 2540 и катионного флокулянта ВПК-402 при их весовом соотношении 3:1. Добавки Праестола без коагулянта способствовали увеличению скорости осаждения частиц в 4-6 раза и снижению концентрации твёрдой фазы в осветлённом слое на 20-40% по сравнению с аммиачным ПАА и полиэтиленоксидом. Однако в другой работе зафиксирован сильный антагонистический эффект действия смеси анионных и катионных флокулянтов, который, по мнению авторов, обусловлен селективными взаимодействиями между противоположно заряженными макромолекулами.

Л. Я. Цариком с сотрудниками описаны получение и использование новых флокулянтов. Создание полимерных флокулянтов было осуществлено для осветления и очистки сточных и загрязнённых природных вод. Основой для создания флокулянтов служат как синтезируемые полимеры, так и отходы, например, производства вспененного (ВПС) и ударопрочного (УПС) полистирола, что значительно уменьшает их стоимость с одной стороны и предоставляет дополнительную возможность для утилизации промышленных отходов с другой. В качестве модельных растворов для изучения свойств флокулянтов были выбраны сточные воды целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Отличительной особенностью полученных катионных флокулянтов является их разветвленная и разветвлено-сшитая структура. Флокулянты имеют молекулярную массу $150 \cdot 10^3$ (ВПС) и $90 \cdot 10^3$ (УПС) и образуют с водой мутные дисперсии. При дозировке флокулянтов 25 мг/дм^3 удается провести полную очистку вод от взвешенных веществ с большой скоростью осветления. Очищенные воды при этом не содержат остаточных количеств флокулянтов, что подтверждается специально разработанным аналитическим методом их определения. Опытные-промышленные испытания полученных флокулянтов показали их высокую эффективность и скорость осветления сточных вод дражных разработок россыпей от взвешенных веществ.

Также была изучена эффективность в качестве флокулянтов водорастворимых полных полиакрилатов двух- и трехвалентных металлов при осветлении суспензий глин. Известная способность такого рода соединений к хелатообразованию позволяет их использовать для осаждения минеральных и минерально-органических взвесей, суспензий и растворов различной природы и рассмотреть их как достаточно перспективное средство для удаления из сточных и природных вод и таких загрязнителей, как ПАВ и жиры. При дозировке полиакрилатов $0,5\text{-}2,0 \text{ мг/дм}^3$ можно с высокой скоростью провести осветление глиняных суспензий с образованием нерастворимого осадка. Интересным представляется и возможное использование таких полиакрилатов для

получения полимерных интермолекулярных комплексов с флокулянтами, рассмотренного ранее типа на основе полистиролов, для создания принципиально нового типа флокулянтов.

Получен также новый перспективный флокулянт на основе эпихлоргидрина и водного раствора аммиака. При оптимальной дозировке 0,5 мг/л достигается высокая эффективность осветления глинистых суспензий.

О. А. Писменной и Л. В. Гандуриной была исследована эффективность применения жидких и порошкообразных органо-минеральных флокулянтов (МОФ) на основе коагулянта (Аква-Аурата 30) и флокулянтов серии Праестол в зависимости от их соотношения и природы флокулянтов.

Эксперименты проводились на реальных и модельных сточных водах, содержащих дисперсионные лакокрасочные материалы (ЛКМ) на основе акриловых, поливинилацетатных, стирол-акриловых и стирол-бутадиеновых полимеров. Содержание ЛКМ колебалось в пределах от 9,7 до 20 г/дм³.

В ходе экспериментов было установлено, что оптимальное массовое соотношение компонентов (флокулянт/коагулянт) в смешанном МОФ составляет 1:9. При этом достигается максимальный эффект очистки сточных вод с применением жидких МОФ, который увеличивается с уменьшением ионогенности флокулянта, входящего в его состав. Большей эффективностью обладает жидкий МОФ-1 на основе слабоосновного флокулянта Праестола 611 по сравнению с МОФ-4 на основе сильноосновного флокулянта Праестола 644. Например, содержание ЛКМ в очищенной воде снижается с 20 до 0,1 г/дм³ при использовании МОФ-1 в дозе 35 мг/дм³ и только до 2,5 г/дм³ с применением МОФ-4. Это может быть следствием того, что в жидких МОФ происходит кислотный гидролиз акриламидных звеньев макромолекул флокулянта, который приводит к образованию карбоксильных групп, их взаимодействию с ионами алюминия и получению растворимых комплексов с повышенной молекулярной массой. В результате этого с увеличением содержания акриламидных звеньев в макромолекулах слабоосновных флокулянтов эффективность жидких МОФ на их основе увеличивается.

Эффективность порошкообразных МОФ, в отличие от жидких, растет с увеличением катионной активности флокулянта, входящего в их состав, как и при последовательном вводе коагулянта и флокулянта, что является косвенным доказательством одинакового механизма протекания процесса. При применении порошкообразных МОФ, благодаря различной скорости растворения коагулянта и флокулянта, сначала протекает гидролиз коагулянта, а затем флокуляция адсорбированных продуктами гидролиза загрязнений.

Результаты сравнения флокулирующего действия флокулянтов, коагулянтов совместно с коагулянтами и МОФ на их основе в жидкой и

порошковой форме, показывают, что большей эффективностью обладают порошковый МОФ и коагулянт в сочетании с флокулянтом при их последовательном введении.

Таким образом, эффективность применения смешанных реагентов зависит не только от их состава, но и от товарной формы. При применении жидких смешанных реагентов следует учитывать химические процессы, которые могут происходить в их растворах.

Н. Е. Кручинина с сотрудниками описала применение алюмокремниевых флокулянтов-коагулянтов для очистки сточных вод переработки молока и мяса.

Перспективно использовать реагенты, сочетающие в себе свойства коагулянта и флокулянта, например, жидкий алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК), получаемый сернокислым разложением нефелинсодержащего сырья и содержащий (г/дм³): SiO₂ – 23-28, Al₂O₃ – 17-20. Сульфат алюминия здесь выступает в роли коагулянта, активная кремниевая кислота – флокулянта. Эти свойства АКФК обуславливают его универсальность применительно к сточным водам различного происхождения.

Все исследования проводили на реальных сточных водах. На стадии коагуляционной очистки использовали АКФК. Эффективность очистки оценивали по величине интегрального показателя ХПК. Была определена оптимальная доза коагулянта. Она составила: для стоков молокозавода 170 мг Al₂O₃/дм³, для мясоперерабатывающего комбината – 35 Al₂O₃/дм³. Было отмечено, что коагуляция эффективно протекает в диапазоне pH = 3-8, что позволяет проводить очистку без предварительной корректировки pH сточных вод, снижая величину ХПК от 2000-2200 до 520-580 мг O₂/дм³ (для стоков молокозавода) и от 700-800 до 250-330 мг O₂/дм³ (для стоков мясокомбинатов). Остаточное значение ХПК обусловлено истинно растворимыми в воде органическими веществами.

Показано, что коагуляция обеспечивает наибольшую степень очистки. Это объясняется тем, что добавление в электрофлотатор активной кремниевой кислоты и сульфата алюминия в виде АКФК интенсифицирует процесс агрегации и седиментации частиц.

При очистке сточных вод, содержащих органические вещества, весьма полезным может оказаться флотационный метод, эффективность которого в ряде случаев может возрасти, если во флотационную камеру добавлены коагулянты или флокулянты (так называемая реагентная флотация).

Эксперименты проводили в электрофлотаторе периодического действия при силе тока 200 мА/дм³ в течение 10 мин в присутствии или в отсутствии АКФК. Усредненные результаты экспериментов приведены в табл. 11.

Таблица 11

Объект исследования	ХПК, мг О ₂ /дм ³			
	Исходное	Электро-флотация	Реагентная флотация	Коагуляция
Сточные воды молокозавода	2112	1037	845	576
Сточные воды мясокомбината	760	480	365	326

Д. В. Ходырев описал метод повышения эффективности флокуляции (на примере КФ-91) предварительной электрообработкой раствора коагулянта, что повышает его флокулирующую активность на 10-18 % для осадков, стоков и в процессах водоподготовки.

М. Г. Журба с сотрудниками и Л. В. Гандурина с сотрудниками представили материалы по очистке поверхностных сточных вод с применением органических коагулянтов и флокулянтов. В первом случае было рекомендовано при очистке воды отстаиванием или флотацией применять сернокислый алюминий дозой 50 мг/дм³ совместно с флокулянтom в количестве 0,5-2 мг/дм³ или полиэлектролиты и полиакриламид без сернокислого алюминия. В последнее время внедряются схемы, включающие аккумуляирование поверхностного стока, обработку воды оксихлоридом алюминия и катионным флокулянтom Праестол 650, фильтрование на фильтрах с загрузкой из вспененного полистирола.

Во втором случае в качестве реагентов были использованы: катионные флокулянты Праестол 851, 852, 853, 650, отличающиеся величиной заряда и молекулярной массой, анионные флокулянты А 1510 и А 155, неионный флокулянт Н 150, органические коагулянты ВПК-402, Каустамин 15 и Биопак. Для сравнения были проведены опыты с сернокислым алюминием в сочетании с флокулянтom Праестол 650, поскольку такая технология предусмотрена на 14 очистных станциях, шесть из которых построены и эксплуатируются. Было изучено влияние природы флокулянта, его заряда, дозы, температуры сточной воды на степень очистки поверхностных сточных вод после их предварительного отстаивания.

Сравнение эффективности анионных, катионных и неионных флокулянтов при разных температурах показало, что катионные флокулянты наиболее эффективны при любой температуре в диапазоне от 7 до 18⁰С.

Наибольший эффект очистки воды достигается при дозе 0,5 мг/дм³ для всех флокулянтов. С увеличением заряда флокулянта содержание взвешенных веществ в очищенной воде снижается. Наибольшей эффективностью обладает флокулянт Праестол 853. При очистке поверхностных вод с разным содержанием загрязнений оптимальная доза

флокулянта Праестол 853 составляла 0,25-0,5 мг/дм³.

Катионные органические коагулянты при осветлении воды отстаиванием снижают мутность воды менее эффективно, чем высокомолекулярные органические флокулянты. Остаточная мутность при использовании коагулянта ВПК-402 в зависимости от температуры воды составляет 35-65 мг/дм³, а при обработке воды флокулянтom Праестол 853 – 10-19 мг/дм³. С понижением температуры эффективность осветления при использовании катионного флокулянта Праестол 853 практически не меняется, при использовании катионного органического коагулянта ВПК-402 – снижается с большей скоростью.

7. ОБРАБОТКА ОСАДКОВ

Обработка осадков сточных вод всегда предусматривает решение нескольких задач: подготовку осадка к обезвоживанию (кондиционирование), что включает структурирование осадка, решаемое обычно путем реагентной обработки (главным образом, флокулирование); утяжеление осадка за счет введения мелкодисперсных добавок (присадки); термообработка осадка (нагрев или замораживание) и другие методы, после чего применяются различные способы, когда объем осадка уменьшается, а концентрация взвеси в нем увеличивается (сгущение, уплотнение).

Подготовленный (скондиционированный) осадок подается на обезвоживание, осуществляемое либо естественным путем (иловые площадки, накопители и др.), либо, преимущественно, путем механического обезвоживания (вакуум-фильтры, фильтр-прессы, центрифуги и др.). Но сегодня работа с обезвоженным осадком должна быть продолжена: его подвергают термической обработке (чаще всего, сушке) с тем, чтобы в дальнейшем утилизировать. Только в этом случае работу с осадком можно считать законченной.

Из всего сказанного видно, что применение флокулянтов должно быть организовано таким образом, чтобы способствовать наилучшему проведению всех стадий обработки осадка. Пожалуй, наиболее эффективно флокулянты используют при кондиционировании осадка, часто в сочетании с другими способами (коагуляция, использование присадок и др.). При правильно проведенном процессе флокулирования практически весь флокулянт «уходит» в осадок. Если не предусмотрено кондиционирование осадка, то флокулянт добавляют в него перед обезвоживанием. Естественно, флокулянты используют для обработки труднофильтруемых осадков, и редко – в других случаях. Имеются технологии, где добавляемый флокулянт «делят» – часть добавляют в осадок перед сгущением, часть – перед обезвоживанием и др. (так называемое дробное флокулирование). Вернемся к подбору концентрации рабочего раствора флокулянта. Для кондиционирования можно использовать достаточно разбавленные растворы – 0,1-0,25%,

поскольку удаление осветленной воды при сгущении осуществляется весьма просто. Но при обезвоживании осадков (особенно, механическим методом) рабочий раствор желательно иметь с концентрацией флокулянта 0,25 – 1%. Здесь, «лишняя» вода, поступающая в осадок с флокулянтom, выводится из системы довольно «затратно». Конечно, в каждом конкретном случае технология флокулирования должна быть тщательно отработана в лабораторных условиях. При этом большое внимание следует уделить процессу перемешивания и перекачивания флокулируемого осадка, поскольку излишнее механическое воздействие на систему может привести к разрушению образовавшихся при флокуляции агрегатов (флокул). Это также изучается в лабораторных исследованиях процесса обработки осадка. Конечно, окончательные результаты процесса флокуляции осадка получаются только при достаточно долгой промышленной эксплуатации рекомендованной технологии.

Далее мы остановимся на примерах использования флокулянтов при обработке осадков. Основное внимание здесь будет уделено коммунальным осадкам, образующимся при биохимической очистке хозяйственно-бытовых стоков и при получении питьевой воды. Наконец-то этой проблематикой стали действительно серьёзно заниматься (например, выставка и конгресс «Экватэк – 2006», Москва). Примеров из промышленной практики будет много меньше по двум причинам: стоков, а, следовательно, и осадков в промышленности образуется действительно огромное количество. В такой небольшой книге их все не приведешь. Сейчас готовится очередная книга справочных материалов – «Водное хозяйство промышленных предприятий» (М.: «Теплотехник»), посвященная обработке осадков производственных сточных вод. Там этот раздел будет освещен наиболее полно.

7.1. КАНАЛИЗАЦИОННЫЕ ОСАДКИ

На современных городских очистных сооружениях обработка осадка (избыточного активного ила) начинается с его кондиционирования. Остановимся на производственном опыте г.Санкт-Петербурга (Ф.В. Кармазинов, М.Д. Пробирский, Б.В. Васильев и др.).

Гравитационное уплотнение избыточного активного ила совместно с осадком первичных отстойников применяется с 1980 г. на Пушкинской и с 1982 г. на Красносельской станциях аэрации города.

Технология совместного уплотнения осадка первичных отстойников и избыточного ила на Пушкинской станции аэрации заключается в подаче в вертикальный уплотнитель смеси осадков с концентрацией 4-5 г/дм³, продолжительность уплотнения не превышает 12-20 ч при высоте слоя уплотняемого осадка не более 2,5-3 м. Эффективная работа уплотнителей обеспечивается лишь в случае постоянного вращения мешалки при регулярном удалении из них сливной жидкости и уплотненной смеси

осадков. Средние технологические параметры работы вертикальных уплотнителей диаметром 9 м на Пушкинской станции аэрации: содержание взвеси в уплотненном осадке 42 – 52 г/дм³.

Преимущества технологии совместного уплотнения смеси осадков перед уплотнением избыточного активного ила:

- меньший объем уплотненной смеси осадков, в результате чего сокращается (примерно на 1/3) объем капитальных вложений на стадии обезвоживания осадков, существенно уменьшаются установленная мощность электрооборудования (около 2 кВт/м³ осадка), расход флокулянта на стадии обезвоживания (на 5-10 %) и объем обезвоженного осадка (примерно на 10%) из-за большей его концентрации;
- получение однородной, хорошо перемешанной массы осадка первичных отстойников и избыточного ила, что способствует стабилизации процессов дальнейшей обработки и утилизации осадков;
- повышение эффективности работы первичных отстойников за счет непрерывного удаления осадков;
- возможность существенной интенсификации процесса путем усовершенствования конструкции вертикальной вращающейся стержневой мешалки и применения части флокулянта, используемого на стадии обезвоживания уплотненного осадка.

Недостатки метода совместного уплотнения осадков:

- большое количество сливной жидкости из уплотнителей, возвращаемой в головные сооружения, что вызывает незначительную гидравлическую перегрузку последних;
- удорожание стоимости илоуплотнителей примерно на 5 % за счет оснащения их вертикальными вращающимися мешалками.

Недостатки, присущие технологии совместного уплотнения, практически неощутимы для станций аэрации, а преимущества ее явно превосходят раздельное уплотнение.

Интенсификация процесса совместного уплотнения осадков достигается введением раствора флокулянта с концентрацией 0,6 кг/м³ в неуплотненную смесь осадков. Новая технология внедрена на Пушкинской станции аэрации в 1986 г., что повысило содержание взвеси до 48 – 56 г/дм³.

Использование флокулянта позволяет повысить нагрузку на уплотнитель в 2 раза, снизить загрязненность сливной жидкости по взвешенным веществам на 26-54 %, уменьшить объем уплотненного осадка на 16,6 - 28,5% без увеличения суммарного расхода флокулянта на его обработку (флокулянт «Перколь плюс»).

Интересен питерский опыт выбора флокулянтов для целей кондиционирования и обезвоживания канализационных осадков. Так, в ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» проведены многочисленные лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания флокулянтов различных

фирм (порядка двухсот), среди которых следует выделить: БАСФ, «Штокгаузен» и «Эллайд Коллоиде» (Германия); «Цианамид» и «Налко» (США); «Флоэрге» и «Хехст» (Франция); «Санье» и «Органо» (Япония); «Кемира» (Финляндия); НПО «Пигмент» (Россия, С.-Петербург).

Для флокуляции осадков с большим содержанием коллоидных и мелкодисперсных частиц необходимо использовать флокулянты с большой катионной активностью (большим содержанием активных групп). Так, для сырых осадков первичных отстойников оптимальная катионная активность флокулянтов должна быть не более 2 мг-экв/г, а для смесей осадка первичных отстойников и уплотненного активного ила – 2-3,7 мг-экв/г в зависимости от содержания активного ила в смеси. Более точно выбрать оптимальный тип флокулянта для обезвоживания осадка с конкретными свойствами можно сопоставлением эффекта флокуляции различных образцов в лабораторных условиях.

Наиболее широко на станциях аэрации С.-Петербурга применялись катионные флокулянты Зетаг 53, Зетаг 55, Зетаг 57, Зетаг 89 фирмы «Эллайд Коллоиде» (Германия) и Седипур СР-502, СР-504, СР-604 фирмы БАСФ (Германия). Катионная активность этих флокулянтов составляла 2,7-3,3 мг-экв/г, предельное число вязкости 7-11,5 дл/г. Из отечественных продуктов использовался флокулянт ОКФ, изготавливаемый в НПО «Пигмент» (С.-Петербург). В последние 4-5 лет применяется жидкий флокулянт «Перколь плюс», получаемый непосредственно на Центральной станции аэрации, изготовители – ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» и АО «Триароль» (Россия).

Достоинством данной технологии является возможность получения продукта с заданной молекулярной массой и величиной заряда путем варьирования соотношения исходных компонентов. Катионная активность флокулянта «Перколь плюс» составляет 3,1-3,5 мг-экв/г, предельное число вязкости достигает 14-19 дл/г. На Северной и Красносельской станциях аэрации также применяется флокулянт «Перколь плюс», на очистных сооружениях Пушкина и Кронштадта – флокулянт Зетаг 89.

Скондиционированный осадок далее подается на механическое обезвоживание. В коммунальном хозяйстве упор сделан на высокопроизводительные (обычно, зарубежные и весьма дорогостоящие) шнековые центрифуги и непрерывно действующие ленточные фильтр-прессы. В промышленности дела обстоят иначе, о чем будет сказано ниже.

Питерский опыт по центробежной обработке осадков (средние результаты) отражен в таблице 12.

В Санкт-Петербурге центрифугирование осадков с обработкой флокулянтами применяется на Пушкинской (с 1976 г.), Красносельской (с 1977 г.), Центральной (с 1979 г.), Северной (с 1987 г.) и Кронштадтской (с 1990 г.) станциях аэрации.

Результаты центробежного обезвоживания канализационных осадков г. С.- Петербурга (Пушкинская станция аэрации)

Параметр	Величина параметра при расходе флокулянта на уплотнение осадков, %			
	0	20	26,7	33,3
Доза флокулянта по сухому веществу при уплотнении осадков, кг/т	0	0,6	0,8	1
Уплотненный осадок: - концентрация, г/л - относительный объем, %	39,8 100	47,7 83,4	52,7 75,5	55,7 71,5
Доза флокулянта по сухому веществу при центрифугировании уплотненного осадка, кг/т	3	2,4	2,2	2
Концентрация взвешенных веществ в фугате, г/дм ³	1,64	1,22	1,37	1,56
Обезвоженный осадок: - концентрация, г/дм ³ - относительный объем, %	17,86 100	19,44 91,9	21,62 82,6	22,1 80,8

Центрифуги марок S2-1 и S4-1 были поставлены фирмой КНД Humbold Wedag AG из Германии, марки S4-1E — изготовлены при совместном производстве той же фирмы и завода «Киров-Энергомаш» в Санкт-Петербурге (тип К). Центрифуги типа ОГШ выпущены Машиностроительным объединением в г. Сумы на Украине.

Процесс разделения суспензий в осадительных центрифугах в общем случае складывается из стадий осаждения твердых частиц на стенках ротора (осветления суспензий) и обезвоживания (уплотнения и сушки) образовавшегося осадка. Первая из этих стадий протекает по законам гидродинамики, вторая – по законам механики грунтов (пористых сред).

В зависимости от того, какая из двух стадий имеет преобладающее значение и какова концентрация твердой фазы в исходной суспензии, осадительные центрифуги подразделяют на осветляющие и обезвоживающие.

Осадки сточных вод относятся к высокодисперсным мало-концентрированным суспензиям, а осадительные центрифуги, применяемые для их разделения, – к осветляющим.

Осадки городских сточных вод, как известно, относятся к классу труднообезвоживаемых полидисперсных систем, влага в которых находится в химической, физико-механической и физико-химической формах связи с твердыми частицами, а также в виде свободной воды. Влага, удерживаемая физико-химической формой связи, центрифугированием удалена быть не

может. Наибольшее количество трудноудаляемой влаги находится в уплотненном активном иле, наименьшее – в осадке первичных отстойников. Кроме того, уплотненный активный ил содержит наибольшее, по сравнению с другими видами осадков, количество твердых влагонасыщенных частиц малого размера.

Легче всего обезвоживается на центрифугах осадок первичных отстойников, наиболее трудно – уплотненный избыточный активный ил. Поэтому осуществлять обезвоживание одного уплотненного активного ила нецелесообразно. В настоящее время практическое применение получило центрифугирование уплотненных сырой или сброженной смесей осадков первичных отстойников и избыточного активного ила. Результаты центрифугирования в этом случае в первую очередь зависят от количества содержащегося в смеси активного ила, его илового индекса и во многом – от свойств осадков конкретных станций, степени их уплотнения и зольности, а для сброженных осадков – еще и от полноты и эффективности процесса сбраживания. Лучшие результаты получаются там, где ниже иловый индекс и меньше активного ила в смеси.

Решающее значение на эффективность центрифугирования оказывают правильно выбранные оптимальные тип и доза флокулянта. Интересны результаты обезвоживания термофильно-сброженных осадков из метатенков Люберецкой станции аэрации Москвы. Применение флокулянтов «Зетаг 53» и «Санфлок С 009Р», хотя и с достаточно высокой дозой, обеспечивало получение сухого обезвоженного осадка с влажностью 25-26 %.

Широкое использование непрерывно действующих ленточных фильтр-прессов в практике обработки канализационных осадков привело к появлению новых методов их сгущения. Для снижения гидравлической нагрузки на оборудование, повышения концентрации сухого вещества в осадке и эффективности процесса механического обезвоживания осадков рекомендуется применение сетчатых гравитационных сгустителей ленточного и барабанного типов. Процесс предварительного сгущения осадков на таком оборудовании реализуется в непрерывном режиме путем фильтрования предварительно обработанного реагентом (обычно флокулянт) осадка через синтетическую сетку под действием сил гравитации.

На стадии гравитационного фильтрования (сгущения осадка) объем образующегося фильтрата в среднем составляет 50-80 % объема подаваемого на обезвоживание осадка. Это полностью удовлетворяет потребность в воде для регенерации фильтрующих поверхностей оборудования, которая в среднем составляет 5-20 м³/ч в зависимости от ширины регенерируемых фильтровальных лент при давлении технической воды в напорном трубопроводе не менее 0,6 МПа. Система оборотного водоснабжения линии регенерации фильтровальных лент позволяет снизить

общий объем возвратных технологических потоков, отводимых из цехов механического обезвоживания, оборудованных ленточными фильтр-прессами, на очистные сооружения.

Значительное влияние на эффективность обезвоживания осадков оказывают тип используемого реагента, его доза, концентрация рабочего раствора, условия смешивания осадка с раствором реагента. Опыт внедрения технологий обезвоживания осадков показывает, что для городских сточных вод наиболее целесообразно применение катионных флокулянтов, при обработке природных вод – катионных или анионных флокулянтов, в ряде случаев необходимо дополнительно использовать щелочные реагенты в сочетании с флокулянтами. При реагентной обработке осадков различных категорий производственных сточных вод применяются флокулянты анионного или катионного типа, минеральные реагенты на основе солей алюминия или железа, известковое молоко, при этом возможно использование как одного типа реагента, так и их сочетаний. Тип реагентов, их рабочие дозы, концентрации рабочих растворов, условия приготовления и применения определяются экспериментальным путем для конкретных условий.

В табл. 13 представлены обобщенные данные по технологическим параметрам обезвоживания различных категорий осадков с применением комплектных установок «сетчатый сгуститель + ленточный фильтр-пресс».

В таблице 13 обобщены данные, полученные в экспериментальных условиях и при практическом внедрении технологий обработки осадков на очистных сооружениях водопроводно-канализационного хозяйства городов и промышленных предприятий. Как видно из табл. 13, применение такого вида оборудования обеспечивает высокую эффективность обезвоживания различных категорий осадков с доведением их до нетекучего, транспортабельного состояния.

Отметим, что в таблице (графа «доза флокулянта») нет сведений о конкретно используемом флокулянте, что объяснимо, так как в каждом случае его необходимо «отыскивать». И ещё: приводимую авторами таблицу мы не нашли нужным «резать» по разным видам осадков, а оставили в оригинале.

Остановимся теперь на интересном опыте, полученном в МГП «Мосводоканал» и широко освещённом на различного рода форумах (например, семинар в «Мосводоканале» – «Современные реагенты, применяемые в водопроводно-канализационном хозяйстве», все конгрессы «Экватэк» в Москве и др.).

В этой организации (В.А. Загорский, Д.А. Данилович, А.В. Ганин и др.) проводились испытания различных марок катионных флокулянтов. По результатам лабораторных и промышленных испытаний флокулянтов фирм «Штокхаузен» и «Аллайд Коллоидз» (сейчас «Сиб», Германия), «Кемира» (Финляндия) в 1995 г. были проведены открытые международные торги (тендер) на поставку флокулянта, на которых победила фирма «Штокхаузен».

Таблица 13

Технологические параметры обезживания различных категорий осадков

Осадок	Технологические стадии		Доза флокулянта, кг/т	Влажность осадка, %			Производительность по сухому веществу осадка, кг/(м ² ·ч)
				усредненного	стугенного	обезвоженного	
	очистки воды	подготовки осадка к обезвоживанию					
Сооружения очистки городских сточных вод							
Сырой	Механическая	Усреднение Реагентная обработка	1,5-3,5	95-97,5		68-75	350-600
	Биологическая	Усреднение Реагентная обработка Стугение	3,5-6	97,5-98,8	93-94,6	80-85	100-300
	Механическая Биологическая		2,5-4,5	99,2-98,5	92,2-94	74,8-79,2	150-450
	Механическая Биологическая		3-4	96,2-97,3	90,4-92,5	72,2-78,1	350-600

Сооружения очистки природных вод						
Высокоцветных маломутных природных вод из поверхностного водоисточника	Отстаивание Очистка промывных вод фильтров	Усреднение Уплотнение Корректировка pH Реагентная обработка Сгущение	3,5-5,5	99,2-97,5	93,2-94	80,5-85,2 200-350
Малоцветных высокомутных природных вод из поверхностного водоисточника						
Природных вод из подземного водоисточника						
			2,5-3,5	96-98,5	91,5-93,5	76,5-80 250-400
Сооружения очистки производственных сточных вод						
Сточных вод: кожевенной промышленности	Механическая Физико-химическая	Усреднение Реагентная Обработка Сгущение	2,5-3	95,5-97	83,5-85,5	64,3-67,8 450-600
производства бумаги						
нефтеперерабатывающей промышленности	Биологическая	Усреднение Уплотнение Реагентная обработка Сгущение	5-7	98-98,8	93,2-94,4	81,5-84,6 150-350
производства молочных продуктов						
	Физико-химическая Биологическая		4,5-7,5	97,5-98,5	93-94,5	80,5-83,3 150-350

животноводческих комплексов	Механическая Биологическая	Усреднение Реагентная обработка Стушение	3,5-4,5	96,5-97,8	88,2-91,5	75,5-80,5	300-480
			2,5-3,5	95,8-97,5	88,4-90,3	70,5-75,6	350-580
			3-4,2	96,2-97,4	91,2-92,8	78,3-82,4	450-550
			2-4,5	92,4-96	85-86,5	63,4-65,5	350-500
Физико-химическая	Усреднение Уплотнение Реагентная обработка Стушение	Усреднение Уплотнение Корректировка pH Реагентная обработка Стушение	3,5-4,5	97,5-98	85,5-86,5	62,5-66,2	400-550
титаномагнитного производства							
промышленно-ливневых							
гальванического производства							

Ориентация на импортный флокулянт изначально рассматривалась как временный этап; масштабное развитие мощностей для обезвоживания осадков требовало создания отечественной базы по производству флокулянтов. Поэтому вопрос закупки флокулянта МГП «Мосводоканал» сразу увязывало с готовностью фирмы-поставщика создать совместное предприятие по производству флокулянтов в России, что и было в 1999 г. реализовано в г. Перми (совместное предприятие Москва – Штокхаузен – Пермь), где выпускается 7 тыс. т/год разнообразных порошкообразных флокулянтов (по лицензии «Штокхаузен»).

Впечатляют масштабы потребления флокулянтов. Ежегодное их потребление на обработку осадков сточных вод московских станций аэрации и осадков с территории бывших Люблинских полей фильтрации составляет более 1000 т. Учитывая большие объемы обрабатываемых осадков, расходы на флокулянт являются одной из основных затратных статей московских станций аэрации. Поэтому задача специалистов МГП «Мосводоканал» заключается в поиске путей сокращения затрат на обезвоживание осадков и прежде всего затрат на реагенты. С этой целью проводятся лабораторные и производственные испытания новых марок флокулянтов различных производителей, в том числе «Штокхаузен» (Германия), «Сайтек» (США), «СНФ Флорже» (Франция), «Мицубиси» (Япония) и др. По результатам испытаний с 2001 г. цехи механического обезвоживания, работающие на образующемся осадке, переведены на более дешёвый среднекатионный флокулянт (вместо высококатионного, использовавшегося ранее).

В заключение кратко остановимся на производственном опыте, полученном в екатеринбургском МУП «Водоканал» (Южная и Северная станции аэрации). Кондиционирование исходных осадков осуществляется путём их флокуляции катионным Праестолом 655 дозой 25 мг/дм³ осадка с последующим сгущением. Сгущённый осадок подаётся на обезвоживание в систему «гравитационный ленточный сгуститель – угловой фильтр-пресс непрерывного действия» (так называемый «Винкель-пресс» фирмы «Бельмер», Германия) откуда получаемый обезвоженный осадок выходит с влажностью до 70 % (среднее – 65 %). Одна такая работающая система обслуживает очистной комплекс производительностью до 600 тыс. м³/сут. стоков.

7.2. Водопроводные осадки

Вид водопроводного осадка и, следовательно, технология его обработки зависят от качества исходной воды. Серьёзные проблемы возникают при использовании станций водоподготовки исходной высокоцветной маломутной воды, когда большое содержание органических веществ в осадке значительно увеличивает его объём, снижает водоотдающие свойства (т. е. производительность обезвоживающих аппаратов), повышает влажность

обезвоженного осадка и препятствует его удалению (отделению) с фильтровальной перегородки обезвоживающего аппарата.

В целом же этой проблеме столько же лет, сколько получают питьевую воду из маломутных цветных вод по современным технологиям, т.е. более ста. Однако широкого внедрения различные методы обработки осадков так и не получили. Вначале о методах. Самые простые и традиционные – сброс этих осадков обратно в водоём, откуда была взята исходная вода. Но сегодня существуют ПДК на алюминий, основу коагулянтов, и на добавляемые флокулянты (ПАА и др.). Да и сброс просто сконцентрированной взвеси в водоем не всегда приемлем. Поэтому так же часто для сбора и накопления осадка используют различные накопители. Однако накопления осадка в них почти не происходит – осадок легкий, хлопьевидный, сильнообводненный, легко уносится потоком воды (все накопители проточного типа).

Разработаны и другие, более сложные методы. Самый малозатратный – совместная обработка водопроводных и осадков городских биохимических сооружений очистки хозяйственно-бытовых стоков. На практике же пропускная способность городской канализационной сети обычно «не позволяет» принять водопроводные осадки, содержащие небольшие концентрации взвесей (и, следовательно, много воды). В некоторых случаях рекомендуют метод кислотной обработки водопроводных осадков, чтобы в растворе «собрать» соли коагулянта (Al или Fe) для повторного использования. Однако то, что остается в обработанном осадке в виде взвеси – органические примеси (главное), мелкодисперсные суспензии с флокулянтами и др. – настолько трудноизвлекаемая часть системы, что ее сгущение и особенно механическое обезвоживание на любых аппаратах – практически неосуществимая операция.

Поэтому разработаны технологии последовательного сгущения взвесь-содержащих частей стока – промывных вод и осадков (далее осадков) с дальнейшим их механическим обезвоживанием. В этом случае выделенная вода и обезвоженный осадок повторно используются (В.М. Любарский и др., 1986; В.И. Миркис, С.А. Борисова, 1990; В.И. Аксёнов и др. 2000).

Так, проведенные нами исследования на водопроводных осадках г. Екатеринбурга показали, что первая стадия сгущения приводит к увеличению содержания взвеси в осадке с 1-1,5 до 7-9 г/дм³. Следующая стадия сгущения с добавкой флокулянта и иногда извести повышает содержание взвеси до 30 г/дм³. Отработана технология этой стадии: добавка флокулянта Праестол 2540 в количестве 45 мг/дм³ осадка; при необходимости – добавка извести (в виде известкового молока), составляющая до 20 г/дм³ осадка. Однако добавление извести нежелательно ввиду резкого повышения жесткости в воде. Получаемая при сгущении осветленная вода используется.

Интересен опыт МГП «Мосводоканал» по обработке осадков московских водопроводных станций (А. Н. Пахомов, В. Н. Штопоров, Д. А. Данилович и др.).

При обработке воды с умеренной цветностью и мутностью (например, московские станции водоподготовки) получаемый осадок при обезвоживании на камерном фильтр-прессе имел влажность обезвоженного осадка 53-75 % в зависимости от зольности осадка. Оптимальный флокулянт – катионный высокомолекулярный Праестол 853, расход флокулянта при обезвоживании осадков на основе сульфата алюминия – 4,5-6 кг/т сухого вещества.

Обезвоживание других осадков характеризуется следующими технологическими показателями: влажность – 75-82%; оптимальный флокулянт – слабокатионный (Праестол 644, Праестол 852); производительность фильтр-пресса 1,5-2,2 кг/(м²·ч) сухого вещества; продолжительность фильтроцикла – стадия фильтрации 50-60 мин при влажности осадка 97-97,5 % и предельном давлении фильтрации 7 атм, стадия отжима – 25-30 мин при предельном давлении отжима 15 атм.

Обезвоженный осадок, несмотря на повышенную влажность (в среднем 77 %), обладал высокой прочностью и упругостью. Это указывает на высокое содержание в подобном осадке химически связанной влаги, которую невозможно отделить физическими методами обезвоживания. При недостаточной дозе флокулянта внутри обезвоженного осадка формировалось переувлажнённое ядро со свободной водой, отжиму которой препятствовала плотная кора.

Осадки водопроводных станций волжского водоисточника (высокоцветная исходная вода) в отличие от осадков москворецкого водоисточника требуют высокой энергии смешения с раствором флокулянта и предварительной выдержки перед подачей на фильтр-пресс. При проведении флокуляции в расходном баке осадки ВВС и СВС обезвоживались на фильтр-прессе без технологических осложнений. При пониженной дозировке флокулянта концентрация взвешенных веществ в фильтрате достигала 100-200 мг/дм³. В этом случае наблюдались продавливание осадка через фильтрующую ткань и кольматация дренажа на плитах и мембранах. При повышенной дозе флокулянта он, как правило, присутствовал в фильтрате в количестве, способном эффективно флокулировать низко концентрированные осадки, что следует учитывать при разработке схем уплотнения и обезвоживания водопроводного осадка.

А. А. Афанасьева и А. Е. Ловцов описали обработку осадков ливневых вод, которые были взяты из отстойников муниципального района Москва-Ново-Переделкино.

Состав осадка, полученного при обработке ливневых сточных вод без применения коагулянта: влажность – 48-53 %, зольность – 80,5-86 %, удельная масса – 1,35 г/см³; с использованием в качестве коагулянта сернокислого алюминия: влажность – 59-73 %, зольность – 81-82 %, удельная

масса – 1,2-1,3 г/см³. Использовались отечественные флокулянты КФ-91, Праестол 853 и Праестол 650. При проведении экспериментов определяли: дозу флокулянта, условия смешения осадка с флокулянтом, время смешения, величину давления при прессовании, время прессования. Было показано, что обезвоживание осадков ливневых сточных вод на фильтр-прессе при давлении не менее 4,5 атм с применением флокулянта дозой 0,025 % к сухому веществу осадка позволяет получить обезвоженный осадок влажностью 40-42 %. Для каждого вида осадка доза флокулянта должна быть скорректирована экспериментально.

Нами было исследовано (В. И. Аксёнов, Ю. А. Галкин, Н. С. Царёв) добавление флокулянтов марки «Праестол» в свежесформованный осадок ливневой канализации г. Екатеринбурга в период снеготаяния. Осадок предварительно уплотняли, добавляли флокулянт и подвергали механическому обезвоживанию на модели фильтр-пресса. Результаты представлены в табл. 14.

Было установлено, что использование слабоанионного (Праестол 2510), среднекатионного (Праестол 650) или неионного (Праестол 2500) флокулянтов дозами 25 мг/дм³ позволяет получить удельную производительность по сухому веществу осадка, равную 5-6 кг/(м²·ч). Максимальную водоотдачу и лучшую отделяемость обезвоженного осадка от фильтроткани обеспечивали «Праестол 2510» и катионные флокулянты «Праестол 611, 853, 655».

7.3. Производственные осадки

Мы уже отмечали, что производственных стоков – огромное и всё увеличивающееся количество; то же относится и к осадкам, получаемым при их обработке. В настоящее время большинство труднофильтруемых осадков подвергаются флокулированию и практически все, которые подаются на центробежное разделение. Здесь описывать сколько-нибудь значительное количество примеров не представляется возможным, поэтому остановимся лишь на некоторых. Применение флокулянтов начинается прежде всего на стадии кондиционирования.

Л. В. Гандуриной описан опыт кондиционирования осадка обойной фабрики перед его центрифугированием. Осадок образуется при коагуляционной очистке сточных вод фабрики и характеризуется непостоянной концентрацией сухого вещества (2-10 %). Удельное сопротивление осадка составляет $(10-35)10^{-10}$ см/г, индекс центрифугирования – 7,5-8,6 см²/г. Влажность осадка после центрифугирования в безреагентном режиме составляла 85-86%, эффект задержания сухого вещества осадка – 55-63%. Применение флокулянта А 930 в дозе 0,4-0,8% массы сухого вещества осадка позволяет получить осадок после центрифугирования с влажностью 75-78%. Эффект задержания сухого

Таблица 14

Условия флокулирования осадков поверхностного стока г. Екатеринбурга

Условия проведения экспериментов			Результаты экспериментов			
Марка флокулянта серии «Праэстол»	Основность флокулянта	Доза флокулянта, мг/дм ³	Рабочее давление, МПа	Удельная производительность по сухому веществу осадка, кг/(м ² ·ч)	Влажность обезвоженного осадка, %	Концентрация взвешенных веществ в фильтрате, мг/дм ³
2500	ненонный	10	0,32	4,5	54,9	83,2
2500		15	0,32	4,5	50,3	83,8
2500		25	0,22	6,3	51,7	44,1
2510	слабоанионный	25	0,32	5,5	45,2	47,4
2510		25	0,55	5,3	57,0	40,6
2540	среднеанионный	10	0,32	4,2	54,8	101,3
2540		15	0,32	4,3	54,8	103,0
611	слабокатионный	25	0,32	4,8	47,0	56,8
853	сильнокатионный	5	0,22	4,5	47,0	82,2
853		15	0,32	4,8	46,9	62,4
655	очень сильнокатионный	25	0,22	6,0	48,2	49,8
655		20	0,55	5,0	45,3	49,1

вещества осадка составлял 90-95% (табл. 15). Для достижения максимального эффекта обезвоживания осадка необходимо предварительное интенсивное смешение флокулянта с осадком продолжительностью не менее 2 мин при среднем градиенте скорости 40 с^{-1} .

Таблица 15

**Эффективность обезвоживания осадка обойной фабрики
центрифугированием с применением флокулянта А 930**

Концентрация сухого вещества в исходном осадке	Доза флокулянта А 930, %	Время смешения, мин	Влажность осадка после центрифуги- рования, %	Содержание сухого вещества в фугате, %
2,75	0,39	2	75	0,15
2,44	0,79	2	76	-
10,5	0,45	5	78	0,5
10,5	0,61	5	76	0,18

Актуальной проблемой, связанной с сокращением объемов нефтяных отходов, является интенсификация существующих методов их обезвоживания. К таким отходам относятся нефтяные эмульсии, собираемые на очистных сооружениях предприятий нефтепереработки, нефтеперевалочных баз, автозаправочных станций, предприятий железной дороги и др.

Уловленные нефтяные эмульсии, содержащие воду (более 50%) и механические примеси (2-10%), представляют собой устойчивую структурированную плохо обезвоживаемую систему. Основными методами разрушения и обезвоживания таких эмульсий, применяемыми на нефтеперерабатывающих заводах, являются двухступенное нагревание и отстаивание в разделочных резервуарах. Однако этими методами практически невозможно разрушить концентрированные нефтяные эмульсии с высоким содержанием механических примесей (до 10%) и нефтепродуктов (до 50%).

Для интенсификации данных методов разрушения и обезвоживания отработанных нефтяных эмульсий предлагается использовать флокулянты неионного и катионного типа совместно с неионными дезэмульгаторами. В качестве дезэмульгаторов предлагается использовать Дисолван 4411 и Прохолит. Было установлено, что дезэмульгирующая способность, состав и дозы реагентов определяются содержанием воды в эмульсии и местом их ввода. Так, нефтяная эмульсия с 96% содержанием воды разрушается при использовании двухкомпонентной смеси флокулянта и Дисолвана в дозах 50 и 5 мг/дм³, соответственно. При этом эффект обезвоживания составляет 87%. Для обезвоживания нефтяной эмульсии с 75% содержанием воды,

которая образуется после разделочных резервуаров блока основного нефтеулавливания, наиболее эффективна ее обработка тремя реагентами: катионным флокулянт (доза 100-200 мг/дм³) совместно с Дисолваном (110-20 мг/дм³) и анионным флокулянт (доза 100-200 мг/дм³). В результате содержание воды в отстаивной нефти составляет 0,25-0,6%. Для обезвоживания нефтяной эмульсии с 48-50% содержанием воды, которая образуется после разделочных резервуаров от блока очистки стоков узла электрообессоливания нефти, оптимальная доза катионного флокулянта увеличивается до 500 мг/дм³, Дисолвана – до 50 мг/дм³, анионного флокулянта – до 500 мг/дм³. При этом содержание воды в отстаивной нефти составляет 6-9%.

Эффект обезвоживания концентрированной нефтяной эмульсии увеличивается при ее смешении с менее концентрированной или ее разбавлении, а также при использовании 0,1% растворов реагентов вместо 1%.

На основании проведенных исследований разработана схема обезвоживания уловленных нефтяных эмульсий применительно к Московскому НПЗ, которая позволит полностью вернуть обезвоженную нефть на переработку в основной технологический процесс.

Одним из методов обезвоживания нефтешламов является флокуляционное центрифугирование с использованием центрифуг с трехфазным разделением. Эффективность обезвоживания зависит от характеристик нефтешламов и вида используемого флокулянта. Так, для обезвоживания нефтешламов Уфимского нефтеперерабатывающего завода наибольшей эффективностью обладают флокулянты серии Праестол. Предварительная флокуляционная обработка нефтешлама приводит к снижению содержания воды в полученном после центрифугирования нефтепродукте в 2,5 раза, механических примесей – в 1,5 раза. Одновременно снижается содержание нефтепродуктов в нижнем водном слое.

Мы выше остановились на обработке окалинмаслосодержащих стоков, в результате чего образуются окалинмаслосодержащие осадки (ОМО). Обычно ОМО обрабатывают прокалкой, однако перед этим их необходимо обезводить.

Основной трудностью такого способа обработки осадка является подбор флокулянта. Поскольку общих теоретических предпосылок по применению флокулянта пока нет, на исследуемом осадке проверялся ряд флокулянтов. Из отечественных флокулянтов использовали ПАА, СФ-1, ВПК-101 и 402, Аквапол; из зарубежных – Праестол 611, 650, 655, 2500, 2505, 2510, 2515, 2530, 2540, которые дозировали в осадок перед его обезвоживанием на центрифуге (ОГШ-500). Лучшие результаты были получены при добавлении Праестолов 2500, 611, 655 в количестве 12,5 мг на 1 дм³ осадка.

Следует отметить некоторые новые тенденции в синтезе флокулянтов.

Начали выпускать полиакриламидные флокулянты со сшитыми или частично сшитыми молекулами, где линейные структуры «сшиты» поперечными связями. Такие флокулянты имеют определенные преимущества: высокое сопротивление сдвигу образованных хлопьев осадка; увеличение концентрации сухого вещества при одновременном увеличении пропускной способности центрифуг (типа центрипресс), что выражается особенно явно при обработке труднофильтруемых осадков.

В заключение назовём некоторые новые отечественные катионные флокулянты, которые выпускаются в промышленном масштабе: «Сибфлок» – флокулянт на основе ПОЭ, разработанный и выпускаемый ООО НПФ «Экохим» (г. Новосибирск); Каустамин-15 – органический коагулянт-флокулянт производства ЗАО «Каустик» (Башкортостан, г. Стерлитамак); «Рекомин-100» – низкомолекулярный фосфорсодержащий флокулянт комплексного действия производства лесохимического завода (п. Нейво-Рудянка, Свердловской обл.). Последний реагент нами был опробован для удаления нефти и нефтепродуктов из некоторых видов стоков (подтоварной воды, нефтяных эмульсий, СОЖ и др.) с положительными результатами.

8. Приготовление рабочих растворов флокулянтов

Напомним, что флокулянты как товарный продукт выпускаются в виде гелей, растворов, эмульсий и порошков. Рабочие же растворы, используемые для дозирования, готовят с концентрацией 0,01-1 % в специальных установках, имеющих различную конструкцию в зависимости от вида флокулянта. Пожалуй, наибольшие трудности вызывает растворение порошковых флокулянтов. Они представляют собой полидисперсную смесь твердых частиц различных размеров. Растворение осуществляется в аппаратах с мешалками.

Перенос вещества от поверхности растворяющейся частицы флокулянта в объем раствора складывается из гидродинамического и диффузионного процессов, которые в общем виде описываются дифференциальными уравнениями гидродинамики вязкой жидкости и конвективной диффузии.

Эффективность растворения частиц флокулянта во многом определяется конструкцией аппарата и частотой вращения его ротора. Существует некоторая оптимальная частота вращения мешалки, которая получила название определяющей.

Повышение частоты вращения ротора мешалки приводит к увеличению степени турбулизации потока и возрастанию скорости обтекания каждой частицы жидкостью. При достаточно сильной турбулизации потока происходят соударения частиц между собой, приводящие к изменению траекторий движения и механическому разрушению ламинарной пленки

вокруг частицы, в которой концентрация растворяемого вещества достигает насыщения, что способствует интенсификации процесса растворения частиц. Однако возрастание частоты вращения сопровождается увеличением касательных напряжений, вызывающих деструкцию макромолекул полимера. Вследствие этого повышение частоты вращения ротора сверх оптимального значения недопустимо, так как приводит к резкому снижению технологических свойств готового раствора.

В качестве примера приведён экономичный способ приготовления рабочего раствора ПАА.

С целью снижения объемов пресной технической воды, подаваемой вместе с растворенным в ней флокулянт в технологический процесс сгущения, был разработан двухстадийный процесс растворения порошкообразного ПАА.

На первой стадии растворения на пресной воде готовится концентрированный раствор с концентрацией 1,5-2,0% с использованием разработанного способа "статического" растворения, позволяющего прекращать перемешивание находящегося в емкости мешалки объема сразу же после завершения стадии загрузки флокулянта, осуществляемой с помощью специального дозирующего устройства, позволяющего за 0,2-0,3 часа подать в процесс растворения 350-400 кг флокулянта.

Заполнение емкости мешалки необходимым количеством воды осуществляется дискретно, вода подается несколькими порциями. В момент подачи очередной порции воды включается механизм перемешивания, который распределяет поступающую воду по всему объему находящегося в емкости мешалки раствора.

Длительность всего цикла приготовления концентрированного раствора составляет 2,0-2,5 часа. При этом длительность работы механизма перемешивания не превышает 0,2-0,3 часа. Существенное сокращение длительности перемешивания не только значительно снижает энергоемкость процесса растворения, но и повышает качество приготовленного концентрированного раствора за счет уменьшения степени деструкции.

Приготовление раствора рабочей концентрации совмещается с транспортировкой концентрированного раствора к накопительной емкости. В процессе перекачки концентрированный раствор разбавляется маточным раствором по двухстадийной технологии в специальном двухступенчатом устройстве разбавления. В первой ступени концентрация раствора понижается до 0,5-0,7%, а во второй ступени – до 0,1%. Раствор рабочей концентрации (0,1%) поступает в накопительную емкость, откуда по мере необходимости подается в шламовые сгустители.

Ниже приведена принципиальная схема установки ФАБ, фирмы «Сибя Шпещалитетехми Лампертхайм ГМБХ». Такие установки для приготовления раствора флокулянта работают на предприятиях России и стран СНГ более 10 лет (рис. 5).

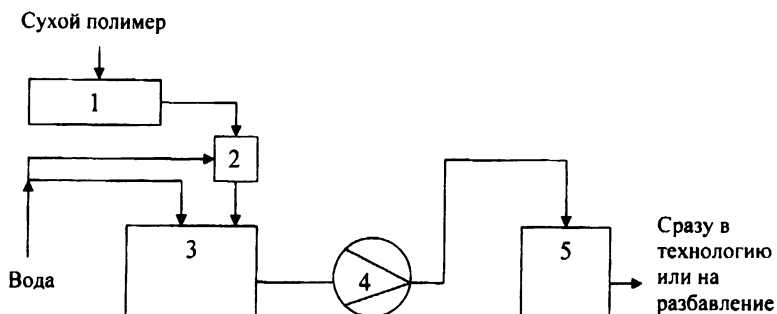


Рис. 5. Принципиальная схема работы установки ФАБ:

1 – бункер для сухого флокулянта; 2 – диспергатор; 3 – бак приготовления; 4 – насос; 5 – бак-накопитель

Оптимальная схема установки включает в себя:

- установку растворения типа ФАБ (концентрация приготовленного раствора до 1%). Один цикл (оптимальная температура воды 15-25°C) составляет 45-60 мин. Порошок заданное время дозируется из бункера шнеком. Специальный смеситель частиц позволяет осуществить эффективное смачивание водой и предотвращение образования «комков». Мешалка (оптимальная скорость вращения 200-400 об/мин) осуществляет приготовление раствора. Шкафы управления всех установок оснащены логической компьютерной программой, осуществляющей контроль и управление всеми узлами установок;

- бак-накопитель концентрированного раствора объемом от 1 до 7 м³ в зависимости от производительности установки ФАБ и необходимого количества дозируемого раствора;

- систему разбавления. Данная система включает в себя шкаф управления холостого хода с возможностью подключения до 3-х поплавковых уровней; трубопроводы разбавления концентрированного раствора, выполненные из легированной стали, насос-дозатор с различной производительностью, расходомеры поплавковые или индуктивные и раму для крепления всех агрегатов из обычной или легированной стали.

Систем разбавления может быть несколько, в зависимости от количества точек дозирования. Каждой точке дозирования соответствует одна система разбавления.

Данные установки в основном сконструированы для автоматического режима, однако допустим и ручной режим управления.

Для проведения промышленных испытаний предлагают ручные установки, которые включают в себя бак объемом 1 м³, мешалку, дисперга-

тор или мобильные автоматические установки ФАБ-мини, ФАБ-экономи. Производительность данных установок составляет от 8 до 10 кг/ч сухого продукта с концентрацией раствора до 1%.

На Южных очистных сооружениях очистки хозяйственно-бытовых стоков г. Екатеринбурга используется установка приготовления рабочего раствора флокулянта из порошкового продукта, представленная на рис. 6.

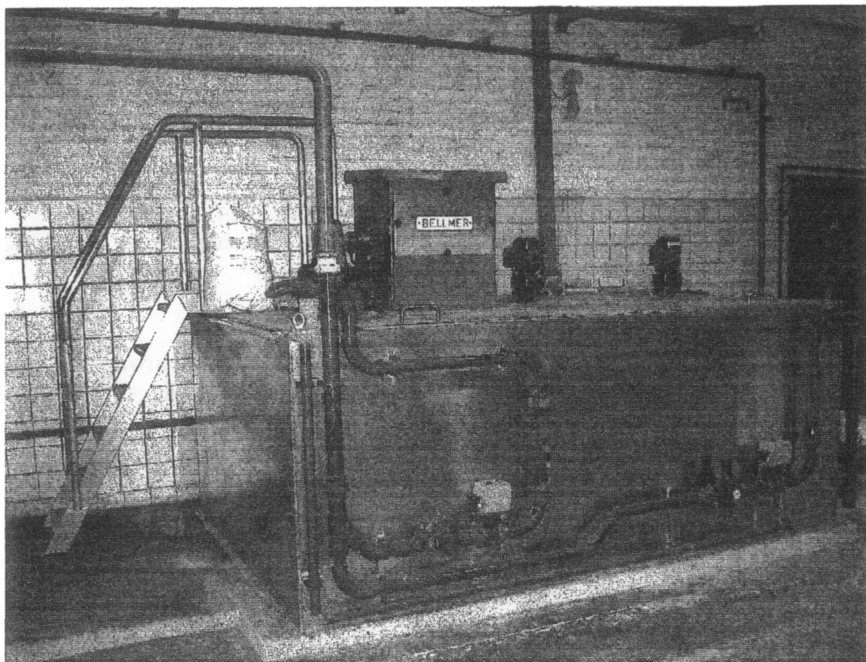


Рис.6. Установка приготовления рабочего раствора флокулянта

Ряд фирм предлагают аналогичные станции приготовления порошкообразных флокулянтов. Например, ООО "Канализация. Водоснабжение. Инжиниринг", г. Санкт-Петербург ("К.В.И.") поставляет станцию приготовления и дозирования флокулянта СПФ. Станция предназначена для приготовления водных растворов флокулянтов с концентрацией 0.05-0.2% из гранулированного порошка в автоматическом режиме (модель СПФА) либо в ручном режиме (модель СПФМ). Максимальная часовая производительность по готовому продукту - 150 л/час (СПФ-500) и 300 л/час (СПФ-1000) при времени растворения полимера не более 2-х часов.

Библиографический список

1. Аксенов В. И. Очистка кислых железосодержащих промывных вод травильных отделений по замкнутому циклу с применением флокулянтов /В.И. Аксенов //Использование очищенных вод для водоснабжения промышленных предприятий. М.: МДНТП, 1965. № 1. С. 69-84.
2. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. /Ю.И Вейцер, Д.М. Минц. М.: Стройиздат, 1984. 201 с.
3. Салов В. Н. Развитие производства полимерных флокулянтов и инновационные технологии в химическом комплексе /В.Н. Салов // Вода и экология. Проблемы и решения. СПб., 2000. № 2. С. 65-67.
4. Гандурина Л. В. Оптимизация процесса флокуляции промышленных сточных вод органическими флокулянтами /Л.В. Гандурина, Л.Н. Буцева., В.С. Штондина // Тез. докл. IV Междунар. конгресса "Вода: экология и технология". М.: "Экватэк-2000", 2000. С. 584.
5. Куренков В. Ф. Полиакриламидные флокулянты /В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 7. С. 57-63.
6. Куренков В.Ф. Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки /В.Ф. Куренков, Н.Г. Hartan, Ф.И. Лобанов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 11. С.31-40.
7. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий /В.П. Небера. М.: Недра. 1983. 288 с.
8. Гандурина Л. В. Органические флокулянты в технологии очистки природных и сточных вод и обработки осадка: Аналитический обзор/ Л.В.Гандурина М.: ЗАО «ДАР/ВОДГЕО», 2002. 75 с.
9. Запольский А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение /А.К. Запольский, А.А. Баран. Л.: Химия, 1987. 213 с.
10. Разработка и внедрение водоочистных комплексов поверхностного стока /М.Г. Журба [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 3. С. 13 – 16.
11. Применение флокулянтов для обработки окалинмаслосодержащих стоков и осадков / В.И. Аксёнов [и др.] // Материалы VI Международного конгресса «Экватэк - 2004». М., 2004. Ч. II. С. 715-716.
12. Топчиев Д.А. Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение / Д.А. Топчиев, Ю.А. Малкандуев. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 232 с.

Учебное издание

Аксенов Валентин Иванович
Аникин Юрий Викторович
Галкин Юрий Анатольевич
Ничкова Ирина Ивановна
Ушакова Людмила Ивановна
Царев Николай Сергеевич

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ В СИСТЕМАХ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Редактор *О.С. Смирнова*
Корректор *М.Ю.Петров*

Подписано в печать	Плоская печать	Формат 60х84 1/16
Бумага писчая		Усл. печ. л. 5,17
Уч.- изд. л. 6, 3	Тираж 200 экз. Заказ <i>365</i>	

Редакционно-издательский отдел УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Ризография НИЧ УГТУ-УПИ,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19